

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-182558

(43)Date of publication of application : 07.07.1998

(51)Int.Cl.

C07C 69/675
C07C 69/67
C08F 20/28

(21)Application number : 09-152239

(71)Applicant : NOF CORP

(22)Date of filing : 10.06.1997

(72)Inventor : YOSHIDA TATSURO
KIMURA YASUHIRO
GOTO YOSHITAKA

(30)Priority

Priority number : 08147139 Priority date : 10.06.1996 Priority country : JP
08292640 05.11.1996 JP

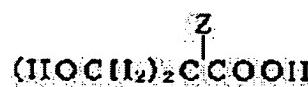
(54) FLUORINE-CONTAINING POLYFUNCTIONAL (METH)ACRYLIC ESTER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject compound that is excellent in low refractive index, surface hardness and adhesiveness and is useful as a component of the raw materials for anti-reflection coating or clad in optical fiber.

SOLUTION: This compound is represented by formula I (X is a 1-14C fluoroalkyl bearing 3 or more F atoms or a 3-14C fluorocycloalkyl bearing 4 or more F atoms; Y₁-Y₃ are H, acryloyl, methacryloyl; Z is H, a 1-3C alkyl; (n) and (m) are each 0 or 1 where n+m=1). The compound of formula I is prepared by subjecting a carboxylic acid of formula II and a fluorine-containing diepoxide to ring-opening reaction, esterifying the product with (meth) acryloyl chloride and purifying the reaction mixture.

Since the compound of formula I has plural (meth)acryloyl groups, a three-dimensional network structure is formed by curing through crosslinking polymerization to give hardened



coating layer with high surface hardness having excellent scuffing resistance, wearing resistance, heat resistance and weather resistance. In addition, the compound bearing hydroxyl groups increases the adhesion of the cured coating layer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.05.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

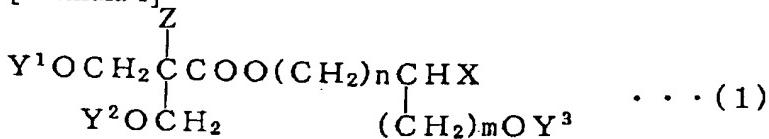
JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Fluorine-containing polyfunctional (meta) acrylic ester expressed with the following type (1).

[Formula 1]

(The fluoro cycloalkyl radical of the carbon numbers 3-14 which have the fluoro alkyl group or four or more fluorine atoms of carbon numbers 1-14 which have three or more fluorine atoms is shown by the inside X of a formula.) Y1, Y2, and Y3 show a hydrogen atom, an acryloyl radical, or a methacryloyl radical. At least two of Y1, Y2, and Y3 pieces It is the same or a different radical, and an acryloyl radical or a methacryloyl radical is shown and Z shows a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-3. m shows n and 0, or 1, and is n+m=1.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention] This invention shows high surface hardness, the good adhesion force, and a low refractive index after a bridge formation polymerization, and relates to the fluorine-containing polyfunctional (meta) acrylic ester which can be used as raw-material components, such as antireflection film and a charge of a clad plate of an optical fiber.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since the compound which has a fluorine atom shows a low refractive index, the activity to the antireflection film, the charge of a clad plate of an optical fiber, etc. is possible for it. The engine performance of all improves with decline in a refractive index. For example, the application to optical fibers, such as a polymer of fluorine-containing (meta) acrylic ester, a copolymer with other monomers, a tetrafluoroethylene polymer, a copolymer of vinylidene fluoride and tetrafluoroethylene, or a copolymer of vinylidene fluoride and hexafluoropropylene, is proposed (JP,59-84203,A, JP,59-84204,A, JP,59-98116,A, JP,59-147011,A, JP,59-204002,A).

[0003] Recently, the application to the anti-reflection film of the low refractive-index fluorine polymer of solvent fusibility, such as amorphous perfluoro-resin, such as an acrylic-acid fluorine-containing alkyl ester polymer, a methacrylic-acid fluorine-containing alkyl ester polymer or a trade name "SAITOPPU" (Asahi Glass Co., Ltd. make), and a trade name "Teflon AF" (U.S. Du Pont make), is tried (JP,64-16873,A, JP,1-149808,A, JP,6-115023,A). However, each of these fluorine-containing resin is non-cross-linking resin, its surface hardness after hardening is low, it is inferior to abrasion resistance in it, and has the fault that the adhesion force is also inadequate.

[0004] In order to raise surface hardness, the cross linked polymer obtained from the suitable combination to fluorine-containing monofunctional (meta) acrylic ester or fluorine-containing 2 organic-functions (meta) acrylic ester, and non-fluorine-containing polyfunctional (meta) acrylic ester is proposed (JP,58-105943,A, JP,62-199643,A, JP,62-250047,A). These cross linked polymer is adjusting the fluorine content in fluorine-containing (meta) acrylic ester, and a compounding ratio with non-fluorine-containing polyfunctional (meta) acrylic ester, and can adjust a low refractive index and surface hardness within a certain amount of limits. However, compatibility does not dissolve bad fluorine-containing monofunctional (meta) acrylic ester and polyfunctional (meta) acrylic ester at a rate of arbitration. Therefore, sufficient low refractive index cannot be attained. On the other hand, fluorine-containing 2 organic-functions (meta) acrylic ester and polyfunctional (meta) acrylic ester are dissolved at a rate of arbitration. However, if the fluorine atom content in the cross linked polymer is increased in order to lower a refractive index, crosslinking density will fall. Therefore, it is difficult to be able to be incompatible in satisfaction in a low refractive index and surface hardness, and to give surface hardness to an optical fiber and an anti-reflection film. Furthermore, there is a problem also in the adhesion force.

[0005] Fluorine-containing hydroxy (meta) acrylic ester is proposed by improvement in the adhesion force, and the list for the purpose of the activity as a raw material of other fluorine-containing (meta) acrylic ester (JP,4-321660,A, JP,4-356443,A, JP,4-356444,A). However, since these are monofunctional

(meta) acrylic ester, they have the fault that the surface hardness after hardening is low and inferior to abrasion resistance.

[0006]

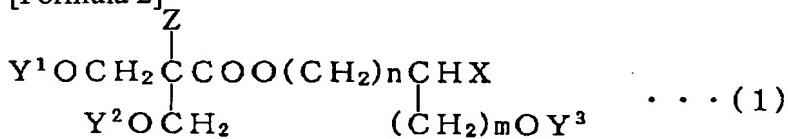
[Problem(s) to be Solved by the Invention] The object of this invention is to offer the fluorine-containing polyfunctional (meta) acrylic ester which gives the fluorine-containing compound with which may be satisfied of a low refractive index, surface hardness, and the adhesion force.

[0007]

[Means for Solving the Problem] According to this invention, the fluorine-containing polyfunctional (meta) acrylic ester expressed with the following type (1) is offered.

[0008]

[Formula 2]



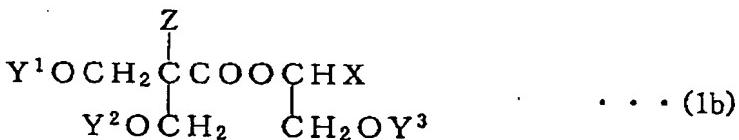
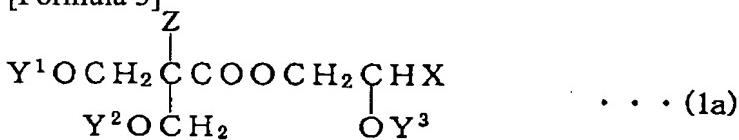
[0009] (The fluoro cycloalkyl radical of the carbon numbers 3-14 which have the fluoro alkyl group or four or more fluorine atoms of carbon numbers 1-14 which have three or more fluorine atoms is shown by the inside X of a formula.) Y1, Y2, and Y3 show a hydrogen atom, an acryloyl radical, or a methacryloyl radical. At least two of Y1, Y2, and Y3 pieces It is the same or a different radical, and an acryloyl radical or a methacryloyl radical is shown and Z shows a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-3. m shows n and 0, or 1, and is n+m=1.

[0010]

[Embodiment of the Invention] The fluorine-containing polyfunctional (meta) acrylic ester of this invention can be expressed with said formula (1). In a formula (1), it is n= 1, and, in the case of m= 0, can express with the following formula (1a), and it is n= 0 and, in the case of m= 1, can express with the following formula (1b).

[0011]

[Formula 3]



[0012] It specifically sets at said ceremony (1a). Two of Y1, Y2, and Y3 pieces an acryloyl radical or a methacryloyl radical Fluorine-containing 2 organic-functions (meta) acrylic ester in which one piece which remains has the acryloyl (meta) radical which shows a hydrogen atom, and a hydroxyl group (Diester A is called below); In said formula (1b) Two of Y1, Y2, and Y3 pieces an acryloyl radical or a methacryloyl radical Fluorine-containing 2 organic-functions (meta) acrylic ester in which one piece which remains has the acryloyl (meta) radical which shows a hydrogen atom, and a hydroxyl group (Diester B is called below); In said formula (1a) That Y1, Y2, and Y3 are the same or different fluorine-containing 3 organic-functions (meta) acrylic ester which is a radical and expresses an acryloyl radical or a methacryloyl radical (Triester A is called below); In said formula (1b) Y1, Y2, and Y3 are same or fluorine-containing which is different radical and expresses acryloyl radical or methacryloyl radical 3 organic-functions (meta) acrylic ester (Triester B is called below). In a formula (1), if the carbon number

of X exceeds 12, manufacture is difficult.

[0013] As diester A, 3-perfluoro-hexyl-2-hydroxypropyl =2 and 2-bis(meta) (acryloyl oxymethyl) propionate, 3-perfluoro-hexyl-2-((meth)acryloyloxy) propyl =2-(meta) (acryloyl oxymethyl)-2-(hydroxymethyl) propionate, 3-perfluoro-octyl-2-hydroxypropyl = 2 and 2-bis(meta) (acryloyl oxymethyl) propionate, Or 3-perfluoro-octyl-2-((meth)acryloyloxy) propyl =2-(meta) (acryloyl oxymethyl)-2-(hydroxymethyl) propionate etc. is mentioned preferably.

[0014] As diester B, 2-perfluoro-hexyl-(1-hydroxymethyl) ethyl =2 and 2-bis(meta) (acryloyl oxymethyl) propionate, 2-perfluoro-hexyl-1-(meta) (acryloyl oxymethyl) ethyl =2-(meta) (acryloyl oxymethyl)-2-(hydroxymethyl) propionate, 2-perfluoro-octyl-(1-hydroxymethyl) ethyl = 2 and 2-bis(meta) (acryloyl oxymethyl) propionate, Or 2-perfluoro-octyl-1-(meta) (acryloyl oxymethyl) ethyl =2-(meta) (acryloyl oxymethyl)-2-(hydroxymethyl) propionate etc. is mentioned preferably.

[0015] As triester A, 3-perfluoro-butyl-2-(meta) acryloyloxypropyl =2 and 2-bis(meta) (acryloyl oxymethyl) propionate, 3-perfluoro-hexyl-2-(meta) acryloyloxypropyl = 2 and 2-bis(meta) (acryloyl oxymethyl) propionate, 3-perfluoro-octyl-2-(meta) acryloyloxypropyl = 2 and 2-bis(meta) (acryloyl oxymethyl) propionate, 3-perfluoro-cyclopentyl methyl-2-(meta) acryloyloxypropyl = 2 and 2-bis(meta) (acryloyl oxymethyl) propionate, 3-perfluoro cyclohexyl methyl-2-(meta) acryloyloxypropyl = 2 and 2-bis(meta) (acryloyl oxymethyl) propionate, Or 3-perfluoro-cycloheptyl methyl-2-(meta) acryloyloxypropyl = 2 and 2-bis(meta) (acryloyl oxymethyl) propionate etc. is mentioned preferably.

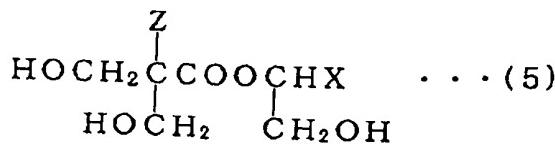
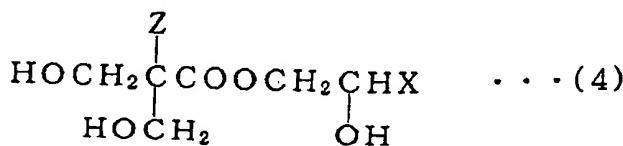
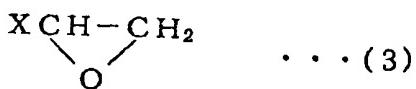
[0016] As triester B, 2-perfluoro-butyl-(1-(meta) acryloyl oxymethyl) ethyl =2 and 2-bis(meta) (acryloyl oxymethyl) propionate, 2-perfluoro-hexyl-(1-(meta) acryloyl oxymethyl) ethyl = 2 and 2-bis(meta) (acryloyl oxymethyl) propionate, 2-perfluoro-octyl-(1-(meta) acryloyl oxymethyl) ethyl = 2 and 2-bis(meta) (acryloyl oxymethyl) propionate, 2-perfluoro-cyclopentyl methyl-(1-(meta) acryloyl oxymethyl) ethyl = 2 and 2-bis(meta) (acryloyl oxymethyl) propionate, 2-perfluoro cyclohexyl methyl-(1-(meta) acryloyl oxymethyl) ethyl = 2 and 2-bis(meta) (acryloyl oxymethyl) propionate, Or 2-perfluoro-cycloheptyl methyl-(1-(meta) acryloyl oxymethyl) ethyl = 2 and 2-bis(meta) (acryloyl oxymethyl) propionate etc. is mentioned preferably.

[0017] These diester A, Diester B, Triester A, and Triester B can be used as independent or mixture, in case it is used as raw materials, such as low refractive-index resin, (hereafter, the mixture of Diester A and Diester B is called "diester mixture", the mixture of Triester A and Triester B is called "triester mixture", the mixture of diester and triester, diester mixture, or triester mixture may be named generically, and "ester mixture" may be called).

[0018] As an example of the desirable manufacturing method of the fluorine-containing polyfunctional (meta) acrylic ester of this invention, two kinds of following manufacturing methods can be mentioned. the 1st manufacturing method -- (a) -- with the carboxylic acid (carboxylic-acid C being called below) which has two hydroxymethyl groups first expressed with the following type (2) The fluorine-containing diepoxide (Epoxide D is called hereafter) expressed with the following type (3) Make it react by the usual ring opening reaction under existence of a catalyst, and the mixture of 2 expressed with following type (4) and (5) and 2-bis(hydroxymethyl) carboxylic-acid hydroxy fluoro alkyl (Ester E is called below) is made to generate. (b) Ester mixture can be manufactured by the approach of subsequently carrying out the esterification reaction of this ester E and the acrylic-acid (meta) chloride etc.

[0019]

[Formula 4]



[0020] (The inside X and Z of a formula is the same as that of X and Y in a formula (1).).

[0021] As carboxylic-acid C used in said reaction (a), 2 and 2-bis(hydroxymethyl) acetic-acid, 2, and 2-bis(hydroxymethyl) propionic-acid, 2, and 2-bis(hydroxy MEKIRU) butanoic acid, 2 and 2, - bis (hydroxymethyl) valeric acid, etc. are mentioned preferably, for example. As epoxide D, for example 3-trifluoromethyl-1,2-epoxypropane, 3-perfluoro-ethyl-1,2-epoxypropane, 3-perfluoro-propyl-1,2-epoxypropane, 3-perfluoro-butyl-1,2-epoxypropane, 3-perfluoro-pentyl-1,2-epoxypropane, 3-perfluoro-hexyl-1,2-epoxypropane, 3-perfluoro-heptyl-1,2-epoxypropane, 3-perfluoro-octyl-1,2-epoxypropane, 3-perfluoro-nonyl-1,2-epoxypropane, 3-perfluoro-DESHIRU-1,2-epoxypropane, 3-perfluoro-undecyl-1,2-epoxypropane, 3-perfluoro-dodecyl-1,2-epoxypropane, 3-perfluoro-tridecyl-1,2-epoxypropane, 3-(perfluoro-1-methylethyl)- 1,2-epoxypropane, 3 -(perfluoro-2-methylpropyl)- 1,2-epoxypropane, 3 -(perfluoro-3-methylbutyl)- 1,2-epoxypropane, 3 -(perfluoro-4-methyl pentyl)- 1,2-epoxypropane, 3 -(perfluoro-5-methyl hexyl)- 1,2-epoxypropane, 3 -(perfluoro-6-methyl heptyl)- 1,2-epoxypropane, 3 -(perfluoro-7-methyl octyl)- 1,2-epoxypropane, 3 -(perfluoro-8-methyl nonyl)- 1,2-epoxypropane, 3 -(perfluoro-9-methyl DESHIRU)- 1,2-epoxypropane, 3 -(perfluoro-10-methyl undecyl)- 1,2-epoxypropane, 3 -(perfluoro-11-methyl dodecyl)- 1,2-epoxypropane, 3 -(perfluoro-12-methyl tridecyl)- 1,2-epoxypropane etc. is mentioned preferably.

[0022] Especially the preparation ratio at the time of making carboxylic-acid C and Epoxide D in said reaction (a) react has [0.8-5 mols of carboxylic-acid C] desirable 1.0-1.8 mols to epoxide D 1mol. As a catalyst used for said reaction (a), quarternary ammonium salt, such as tertiary amine; tetraethylammonium star's pictures, such as triethylamine and benzyl dimethylamine, and a tetramethylammonium star's picture, etc. is mentioned, for example. Especially the addition of a catalyst has 0.01 - 2.5 desirable % of the weight 0.001 to 5% of the weight among the reaction mixture whole quantity. Especially the reaction temperature of said reaction (a) has desirable 80-120 degrees C 40-200 degrees C, and especially reaction time has 2 - 12 desirable hours for 1 to 48 hours. In order to remove a catalyst etc. if needed, after making it dissolve in organic solvents, such as chloroform, a methylene chloride, trifluoromethyl benzene, ethyl acetate, or such mixture, before presenting the next reaction (b), alkali water solutions, such as a sodium hydroxide or a sodium carbonate, or water can wash the mixture of the ester E generated by said reaction (a). Vacuum distillation, recrystallization, column chromatography, etc. can also refine if needed.

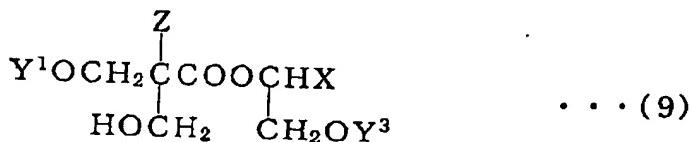
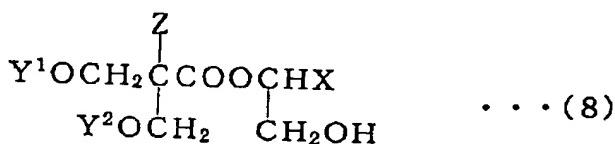
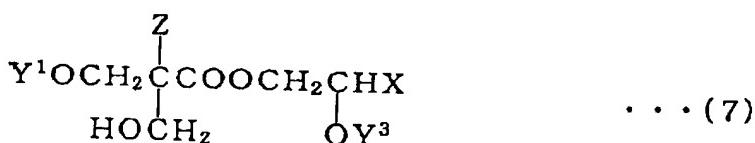
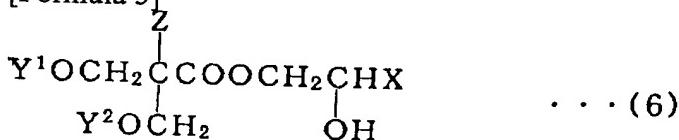
[0023] The preparation ratio at the time of making Ester E and acrylic-acid (meta) chloride in said reaction (b) react has [1.6-10 mols of acrylic-acid (meta) chloride] especially desirable 2.0-4.0 mols to ester E 1mol, when manufacturing diester mixture. On the other hand, when manufacturing triester

mixture, 3.0-6.0 mols are [2.4-15 mols of acrylic-acid (meta) chloride] especially desirable to ester E 1mol. In order to catch the hydrochloric acid produced in said reaction (b), bases, such as the 3rd class alkylamines, such as triethylamine and benzyl dimethylamine, or a pyridine, can be added to the system of reaction. The addition of a base has especially desirable 2.0-4.5 mols 1.6-10.0 mols to ester E 1mol, when manufacturing diester mixture. On the other hand, when manufacturing triester mixture, 3.0-7.0 mols are especially desirable 2.4-15.0 mols to ester E 1mol. It is desirable to perform said reaction (b) in a suitable solvent. As a suitable solvent, chloroform, a methylene chloride, trifluoromethyl benzene, or such mixture are mentioned, for example. That [a solvent's] of **** for the 20 - 2000 weight section, especially the 100 - 500 weight sections is desirable to Ester E, acrylic-acid (meta) chloride, and the total amount 100 weight section of a base. Especially the reaction temperature of said reaction (b) has desirable -40-0 degree C -60-20 degrees C, and especially reaction time has 0.5 - 2 desirable hours for 0.1 to 12 hours. Various processings can be performed in the system which contains the generated ester mixture after the said (reaction b) termination if needed. For example, in order to decompose the superfluous (meta) acrylic-acid chloride in the system of reaction, the little addition of alcohols or water, such as a methanol and ethanol, etc. can be carried out at the system of reaction. It can also wash by aqueous acids, such as dilute hydrochloric acid. Vacuum distillation, recrystallization, a column chromatography, etc. can also refine if needed. In case vacuum distillation is performed, for polymerization prevention, polymerization inhibitor, such as hydroquinone, the hydroquinone monoethyl ether, and a tert-butyl catechol, can be added. Especially the addition of polymerization inhibitor has 0.005 - 0.2 desirable % of the weight 0.001 to 2% of the weight among the mixture whole quantity after the said (reaction c) termination.

[0024] the diester mixture generated by said reaction (b) -- usually -- Diester A and Diester B -- it becomes the mixture of every two-kind a total of four kinds of structural isomers, respectively. They are the diester A1 (formula (6)) and diester A2 (formula (7)) which are specifically expressed with following type (6) - (9), diester B1 (formula (8)), and diester B-2 (formula (9)).

[0025]

[Formula 5]

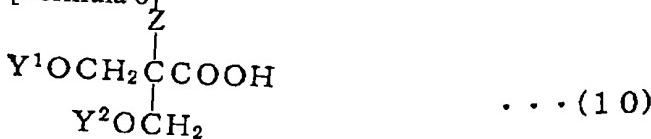


[0026] (The inside X, Y1, Y2, Y3, and Z of a formula is the same as that of X, Y1, Y2, Y3, and Z in a formula (1).).

[0027] such mixture to diester A1, diester A2, diester B1, or diester B-2 -- or the specified substance can be obtained by carrying out separation isolation of the diester B which consists of Diester A or the diester B1, and diester B-2 which consist of diester A1 and diester A2. On the other hand, triester mixture turns into mixture of the structural isomer of Triester A and Triester B. Therefore, the specified substance can be obtained by carrying out separation isolation of Triester A and the triester B from triester mixture like Diester A and Diester B. As the separation isolation approach, approaches, such as liquid chromatography for preparative isolation, are mentioned for all, for example.

[0028] the 2nd manufacturing method -- (c) -- 2 expressed with the following general formula (10) and a 2-bis(meta) (acryloyl oxymethyl) carboxylic acid (carboxylic-acid F is called below) are first generated from said carboxylic-acid C by an approach given in JP,63-99038,A, etc. the method of making an acrylic acid (meta), acrylic-acid (meta) chloride, or (meta) acrylic ester react to said carboxylic-acid C under existence of a suitable catalyst if needed, etc. -- making -- [0029]

[Formula 6]



[0030] (The inside Y1, Y2, and Z of a formula is the same as that of Y1, Y2, and Z in a formula (1)). (d) Subsequently, ester mixture is obtained by the approach to which this carboxylic-acid F and said epoxide D are made to react by bottom of existence of catalyst usual ring opening reaction. The ester mixture obtained by this reaction turns into mixture of the diester A1 expressed with said formula (6), and the diester B1 expressed with said formula (8).

[0031] Especially the preparation ratio of the carboxylic-acid C and acrylic-acid (meta) chloride in said reaction (c) has [1.6-10 mols of acrylic-acid (meta) chloride] desirable 2.0-4.0 mols to carboxylic-acid C 1mol. In said reaction (c), in order to catch the hydrochloric acid produced at a reaction, bases, such as the 3rd class alkylamines, such as triethylamine and benzyl dimethylamine, or a pyridine, can be added. Especially the addition of a base has desirable 2.0-4.5 mols 1.6-10 mols to carboxylic-acid C 1mol. It is desirable to perform said reaction (c) in a suitable solvent. As a suitable solvent, chloroform, a methylene chloride, trifluoromethyl benzene, etc. are mentioned, for example. The 20 - 2000 weight section, especially the 100 - 500 weight section of a solvent are desirable to carboxylic-acid C, acrylic-acid (meta) chloride, and the total amount 100 weight section of a base. As for said reaction (c), it is desirable to carry out at -40-0 degree C preferably the reaction temperature of -60-20 degrees C. Especially reaction time has 0.5 - 2 desirable hours for 0.1 to 12 hours.

[0032] Before presenting the next reaction (d) with carboxylic-acid F generated by said reaction (c), it can perform various processings if needed. For example, in order to decompose the superfluous (meta) acrylic-acid chloride in the system of reaction, the little addition of alcohols or water, such as a methanol and ethanol, etc. can be carried out. It can also wash by aqueous acids, such as dilute hydrochloric acid. Vacuum distillation, recrystallization, column chromatography, etc. can also refine if needed. In case vacuum distillation is performed, polymerization inhibitor, for example, hydroquinone, the hydroquinone monoethyl ether, a tert-butyl catechol, etc. can be added for polymerization prevention. Especially an addition has 0.005 - 0.2 desirable % of the weight 0.001 to 2% of the weight among the mixture whole quantity after a reaction.

[0033] the reaction at the time of making Epoxide D and carboxylic-acid F in said reaction (d) react -- a mixing ratio -- epoxide D 1mol -- receiving -- carboxylic-acid F -- 1.0-1.8 mols are especially desirable 0.8-5 mols. As a catalyst used for said reaction (d), well-known catalysts, such as quaternary ammonium salt, such as tertiary amine; tetraethylammonium star's pictures, such as triethylamine and benzyl dimethylamine, and a tetramethylammonium star's picture, are mentioned, for example. Especially the addition of a catalyst has 0.01 - 2.5 desirable % of the weight 0.001 to 5.0% of the weight among the reaction mixture whole quantity. In said reaction (d), in order to prevent a polymerization, it is desirable to add polymerization inhibitor. As polymerization inhibitor, hydroquinone, the

hydroquinone monoethyl ether, a tert-butyl catechol, etc. are mentioned preferably, for example. Especially the addition of polymerization inhibitor has 0.005 - 0.2 desirable % of the weight 0.001 to 2% of the weight among the reaction mixture whole quantity. Said especially reaction (d) has desirable 80-120 degrees C the reaction temperature of 40-200 degrees C. Especially reaction time has 2 - 12 desirable hours for 1 to 48 hours.

[0034] Various processings can be performed into the mixture which contains the generated diester mixture after the said (reaction d) termination if needed, and it can be presented at an activity. For example, in order to remove a catalyst etc., after dissolving in organic solvents, such as chloroform, a methylene chloride, and trifluoromethyl benzene, alkali water solutions, such as a sodium hydroxide and a sodium carbonate, can wash. Vacuum distillation, recrystallization, column chromatography, etc. can refine if needed. In case vacuum distillation is performed, it is desirable to add polymerization inhibitor, for example, hydroquinone, the hydroquinone monoethyl ether, a tert-butyl catechol, etc. for polymerization prevention. Especially an addition has 0.005 - 0.2 desirable % of the weight 0.001 to 2% of the weight among the mixture whole quantity after a reaction. On the other hand, when manufacturing triester mixture, it is obtained by carrying out the esterification reaction of the 1 moreEq acrylic-acid (meta) chloride to the diester mixture pass the (e) aforementioned reaction (c) and (d).

[0035] The preparation ratio of the diester mixture and acrylic-acid (meta) chloride in said reaction (e) is diester mixture. 1.0-2.0 mols are [0.8-5 mols of acrylic-acid (meta) chloride] especially desirable to one mol.

[0036] In order to catch the hydrochloric acid produced in said reaction (e), bases, such as the 3rd class alkylamines, such as triethylamine and benzyl dimethylamine, or a pyridine, can be added. The addition of a base is diester mixture. 1.0-2.5 mols are especially desirable 0.8-5.0 mols to one mol. It is desirable to perform said reaction (e) in a suitable solvent. As a suitable solvent, chloroform, a methylene chloride, trifluoromethyl benzene, etc. are mentioned, for example. That [a solvent's] of **** for the 20 - 2000 weight section, especially the 100 - 500 weight sections is desirable to diester mixture, acrylic-acid (meta) chloride, and the total amount 100 weight section of a base. Especially the reaction temperature of said reaction (e) has desirable -40-0 degree C -60-20 degrees C, and especially reaction time has 0.5 - 2 desirable hours for 0.1 to 12 hours.

[0037] Various processings can be performed in the system which contains the generated ester mixture after the said (reaction e) termination if needed. For example, in order to decompose the superfluous (meta) acrylic-acid chloride in the system of reaction, the little addition of alcohols, water, etc., such as a methanol and ethanol, can be carried out at the system of reaction. It can also wash by aqueous acids, such as dilute hydrochloric acid. Vacuum distillation, recrystallization, a column chromatography, etc. can also refine if needed. In case vacuum distillation is performed, for polymerization prevention, polymerization inhibitor, such as hydroquinone, the hydroquinone monoethyl ether, and a tert-butyl catechol, can be added. Especially the addition of polymerization inhibitor has 0.005 - 0.2 desirable % of the weight 0.001 to 2% of the weight among the mixture whole quantity after the said (reaction e) termination. The triester mixture generated at said reaction (e) is the mixture of the structural isomer of Triester A and Triester B. The specified substance is obtained by carrying out separation isolation of Triester A and the triester B from this mixture. Separation isolation can be performed by approaches, such as for example, liquid chromatography for preparative isolation.

[0038] The fluorine-containing polyfunctional (meta) acrylic ester of this invention can be used as the hardening coat which was stiffened by the bridge formation polymerization as it is, and was excellent in abrasion resistance, adhesion, etc., and is used as respectively independent or mixture on the occasion of an activity. Diester A or Diester B performs a reaction process further, and after it considers as other fluorine-containing polyfunctional acrylate, it may be made it to carry out a bridge formation polymerization. For example, by making Diester A or Diester B, an isocyanate compound, etc. of this invention react, urethane (meta) acrylate etc. can be compounded, these can be further stiffened by the bridge formation polymerization, and a hardening coat can be obtained.

[0039]

[Effect of the Invention] Since the fluorine-containing polyfunctional (meta) acrylic ester of this

invention has two or more acryloyl (meta) radicals, when it is made to harden by the bridge formation polymerization, a three-dimensional network is presented, and the hardening coat surface hardness excelled [coat] in abrasion-proof nature, abrasion resistance, thermal resistance, weatherability, etc. highly is obtained. Moreover, the diester A which has a hydroxyl group, and Diester B can make the adhesion force of a hardening coat good. The hardened material obtained is useful as an ingredient of the low refractive-index resin of which it has high light transmission nature and a low refractive index upwards, and excels also in adhesion, and abrasion resistance, such as a charge of a clad plate of the antireflection film and an optical fiber, adhesion, etc. are required.

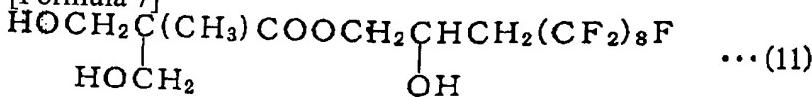
[0040]

[Example] Hereafter, although an example and the example of a comparison explain to a detail further, this invention is not limited to these.

After having taught 3-perfluoro-octyl-1,2-epoxypropane 476g (1.0 mols), 161g [of 2-bis (hydroxymethyl) propionic acids] (1.5 mols), and tetraethylammonium star's picture 6.4g, and isopropyl alcohol 600ml to the reactor equipped with one to example 1 agitator, a cooling pipe, and gas installation tubing, having heated gradually in the oil bath, considering as 95-100 degrees C and agitating at this temperature for 4 hours, it cooled to the room temperature. 5l. water was added to the obtained reaction mixture, and the paste-like matter was deposited. After filtering a sludge, it dissolved in 1000ml ethyl acetate, and 1000ml water washed 3 times, reduced pressure distilling off of the solvent was carried out, and the white crystal was obtained. This is considered to be the mixture of the compound which has the structure shown in the following chemical formula (11) and (12).

[0041]

[Formula 7]



[0042] White crystal [which was obtained at said reaction] and triethylamine 303.6g and chloroform 1000ml were taught to the reactor equipped with an agitator, a thermometer, gas installation tubing, and a dropping funnel, and acrylic-acid chloride 271.5g (3.0 mols) was dissolved in chloroform 300ml under ice-cooling, and it was dropped so that the temperature of reaction mixture might not exceed 5 degrees C from a dropping funnel. It agitated for 2 hours with ice-cooling after dropping termination. Reduced pressure distilling off of the chloroform was carried out, column chromatography refined ethyl acetate / n-hexane mixed solvent (volume ratio 1:4) for it further, having used the obtained yellow crystal as the expansion solvent, and product G 215g (30% of yield) of a white crystal was obtained by carrying out reduced pressure distilling off of the solvent.

[0043] A part of obtained product G was further separated using high speed liquid chromatography. The column isolated preparatively ethyl acetate / n-hexane mixed solvent (volume ratio 1:5) by the rate of flow 5ml/m using TSK gel Silica-60 (: with a bore of 21.5mm die length of 300mm: TOSOH CORP. make). Detection used the wavelength of 230nm with the ultraviolet-rays detector. The compound G-1 obtained as a result of separation, G-2, G-3, and G-4 were compounds which have the structure shown in the following chemical formula (13), (14), (15), and (16), respectively. The result of 1 H-NMR of these compounds, 19 F-NMR, and Exact MS is shown with a structure expression below.

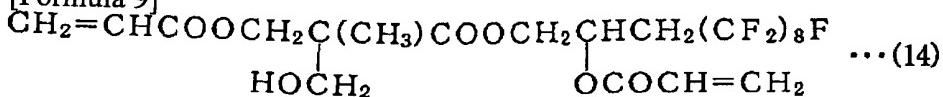
[0044]

[Formula 8]



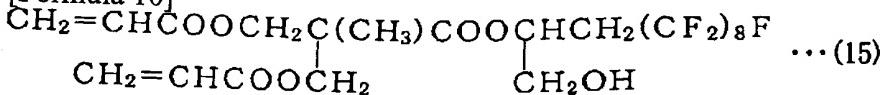
[0045] 1 H-NMR (G-1 analysis result) () [delta] CDCl₃/TMS:6.43 (ppm) ; 6.11 (dd, 2H) ; 6.11 (dd, 1H) ; 5.88 (dd, 1H) ; 4.53-4.31 (dd, 2H) (m, 1H);4.43 -- 4.36 (ABq, 2H);4.41 -- 4.39 (ABq, 2H);4.28 -- 4.12 ; 2.49-2.20 (dABq, 2H) ; 1.33 (m, 2H) 19 F-NMR (s, 3H) () [delta] CDCl₃/CFCl₃: (ppm) - 123.10;-120.47;-119.72;-118.91; -118.60;-109.76;-77.79ExactMS:measured-value; -- 718.0865 and theoretical-value;C22H19F -- 17O7:718.0859 [0046]

[Formula 9]



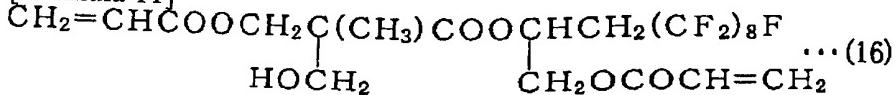
[0047] 1 H-NMR (G-2 analysis result) () [delta] CDCl₃/TMS:6.44 (ppm) ; 6.42 (dd, 1H) ; 6.12 (dd, 1H) ; 6.11 (dd, 1H) ; 5.89 (dd, 1H) ; 5.88 (dd, 1H) ; 5.38-5.35 (dd, 1H) (m, 1H);4.43 -- 4.34 (ABq, 2H);4.28 -- 4.12 (dABq, 2H);3.90 -- 3.74 ; 2.49-2.21 (ABq, 2H) ;1.33 (s, 3H) 19 F-NMR(delta(ppm) CDCl₃/CFCl₃):-123.11;-120.47;-119.72;-118.92;-118.60;-109.76;-77.79Exact (m, 2H) MS:measured-value; -- 718.0862 and theoretical-value;C22H19F -- 17O7:718.0859 [0048]

[Formula 10]



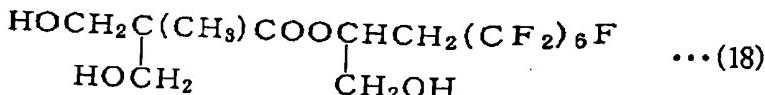
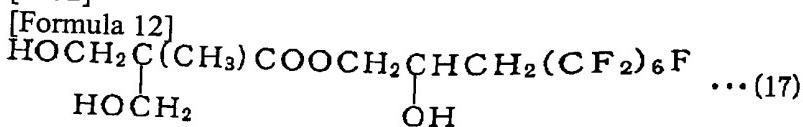
[0049] 1 H-NMR (G-3 analysis result) () [delta] CDCl₃/TMS:6.42 (ppm) ; 6.11 (dd, 2H) ; 6.11 (dd, 1H) ; 5.88 (dd, 1H) ; 5.38-5.34 (dd, 2H) (m, 1H);4.43 -- 4.36 (ABq, 2H);4.41 -- 4.39 (ABq, 2H);3.89 -- 3.75 ; 2.49-2.20 (dABq, 2H) ; 1.32 (m, 2H) 19 F-NMR (s, 3H) () [delta] CDCl₃/CFCl₃: (ppm) - 123.10;-120.47;-119.71;-118.91; -118.60;-109.76;-77.78ExactMS:measured-value; -- 718.0862 and theoretical-value;C22H19F -- 17O7:718.0859 [0050]

[Formula 11]



[0051] 1 H-NMR (G-4 analysis result) () [delta] CDCl₃/TMS:6.44 (ppm) ; 6.42 (dd, 1H) ; 6.12 (dd, 1H) ; 6.11 (dd, 1H) ; 5.89 (dd, 1H) ; 5.88 (dd, 1H) ; 5.39-5.34 (dd, 1H) (m, 1H);4.43 -- 4.36 (ABq, 2H);4.29 -- 4.13 (dABq, 2H);3.90 -- 3.75 ; 2.49-2.20 (ABq, 2H) ;1.33 (s, 3H) 19 F-NMR(delta(ppm) CDCl₃/CFCl₃):-123.10;-120.46;-119.72;-118.91;-118.61;-109.76;-77.79Exact (m, 2H) MS:measured-value; -- instead of 718.0856 and theoretical-value;C22H19F17O7:718.0859 example 1-23-perfluoro-octyl-1,2-epoxypropane Product H 198g (32% of yield) of a white crystal was obtained like the example 1-1 through the compound of the structure shown in the following chemical formula (17) and (18) except having used 3-perfluoro-hexyl-1,2-epoxypropane 376.1g (1.0 mols).

[0052]



[0053] A part of obtained product H was separated using high speed liquid chromatography like the example 1-1. The obtained compound H-1, H-2, H-3, and H-4 were compounds which have the structure shown in the following chemical formula (19), (20), (21), and (22), respectively. The result of 1 H-NMR of these compounds, 19 F-NMR, and Exact MS is shown with a structure expression below.

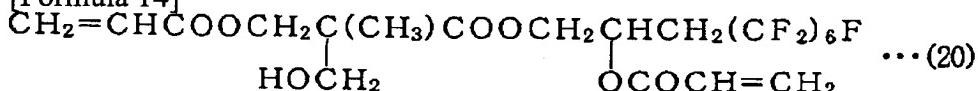
[0054]

[Formula 13]



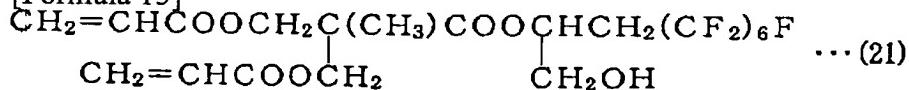
[0055] 1 H-NMR (H-1 analysis result) () [delta] CDCl₃/TMS:6.43 (ppm) ; 6.12 (dd, 2H) ; 6.11 (dd, 1H) ; 5.88 (dd, 1H) ; 4.53-4.31 (dd, 2H) (m, 1H);4.43 -- 4.37 (ABq, 2H);4.41 -- 4.39 (ABq, 2H);4.28 -- 4.12 ;2.49-2.21(m, 2H);1.34 (s, 3H) 19 F-NMR(delta(ppm) CDCl₃/CFCl₃):-123.09;-120.39;-119.89;-118.89;-109.39;-77.90Exact (dABq, 2H) MS:measured-value; -- 618.0931 and theoretical-value;C20H19F -- 13O7:618.0923 [0056]

[Formula 14]



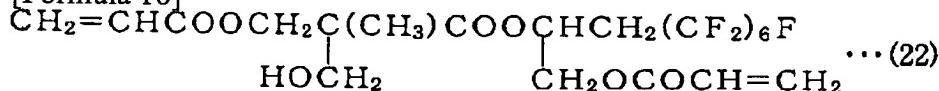
[0057] 1 H-NMR (H-2 analysis result) () [delta] CDCl₃/TMS:6.44 (ppm) ; 6.42 (dd, 1H) ; 6.11 (dd, 1H) ; 6.10 (dd, 1H) ; 5.88 (dd, 1H) ; 5.88 (dd, 1H) ; 5.38-5.35 (dd, 1H) (m, 1H);4.43 -- 4.34 (ABq, 2H);4.28 -- 4.12 (dABq, 2H);3.90 -- 3.75 ;2.49-2.21(m, 2H);1.32 (s, 3H) 19 F-NMR(delta(ppm) CDCl₃/CFCl₃):-123.09;-120.39;-119.88;-118.89;-109.38;-77.90Exact (ABq, 2H) MS:measured-value; - 618.0921 and theoretical-value;C20H19F -- 13O7:618.0923 [0058]

[Formula 15]



[0059] 1 H-NMR (H-3 analysis result) () [delta] CDCl₃/TMS:6.42 (ppm) ; 6.11 (dd, 2H) ; 6.11 (dd, 1H) ; 5.87 (dd, 1H) ; 5.37-5.34 (dd, 2H) (m, 1H);4.43 -- 4.36 (ABq, 2H);4.41 -- 4.40 (ABq, 2H);3.89 -- 3.75 ;2.49-2.20(m, 2H);1.33 (s, 3H) 19 F-NMR(delta(ppm) CDCl₃/CFCl₃):-123.08;-120.39;-119.88;-118.89;-109.39;-77.90Exact (dABq, 2H) MS:measured-value; -- 618.0919 and theoretical-value;C20H19F -- 13O7:618.0923 [0060]

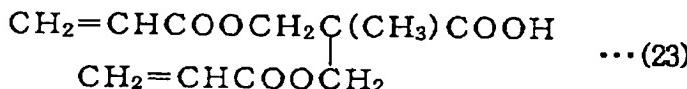
[Formula 16]



[0061] 1 H-NMR (H-4 analysis result) () [delta] CDCl₃/TMS:6.44 (ppm) ; 6.42 (dd, 1H) ; 6.12 (dd, 1H) ; 6.11 (dd, 1H) ; 5.89 (dd, 1H) ; 5.87 (dd, 1H) ; 5.38-5.33 (dd, 1H) (m, 1H);4.43 -- 4.36 (ABq, 2H);4.30 -- 4.14 (dABq, 2H);3.90 -- 3.75 ;2.49-2.21(m, 2H);1.33 (s, 3H) 19 F-NMR(delta(ppm) CDCl₃/CFCl₃):-123.09;-120.39;-119.88;-118.88;-109.39;-77.89Exact (ABq, 2H) MS:measured-value; - 618.0929 and theoretical-value;C20H19F -- one to 3 agitator 13O7:618.0923 example To the reactor equipped with a thermometer, gas installation tubing, and a dropping funnel, 201g (1.5 mols) of 2 and 2-bis(hydroxymethyl) propionic acids, Trimethylamine 304g (3.0 mols) and chloroform 600ml were taught, and acrylic-acid chloride 406g (4.5 mols) was dissolved in chloroform 400ml under ice-cooling, and it was dropped so that the temperature of reaction mixture might not exceed 5 degrees C from a dropping funnel. It agitated for 2 hours with ice-cooling after dropping termination. Reduced pressure distilling off of the chloroform was carried out, column chromatography refined ethyl acetate / n-hexane mixed solvent (volume ratio 1:4) for it further, having used the obtained yellow crystal as the expansion solvent, and the 2 and 2-bis(acryloyl oxymethyl) propionic acid shown with the following chemical formula (23) was obtained as a white crystal by carrying out reduced pressure distilling off of the solvent.

[0062]

[Formula 17]



[0063] 290g (1.2 mols) of 2 and 2-bis(acryloyl oxymethyl) propionic acids obtained by the reactor equipped with an agitator, a cooling pipe, and gas installation tubing at said reaction, 3-perfluoro-octyl-1,2-epoxypropane 476g (1.0 mols), After having taught 161g [of 2-bis(hydroxymethyl) propionic acids] (1.2 mols), and tetraethylammonium star's picture 6.4g, and isopropyl alcohol 600ml, having heated gradually in the oil bath, considering as 95-100 degrees C and agitating at this temperature for 4 hours, it cooled to the room temperature. 5l. water was added to the obtained reaction mixture, and the paste-like matter was deposited. After filtering a sludge, it dissolved in 1000ml ethyl acetate, and 1000ml water washed 3 times, reduced pressure distilling off of the solvent was carried out, and the product I of a white crystal was obtained. This part was separated using high speed liquid chromatography like the example 1-1. The obtained compound I-1 and I-2 were compounds which have the structure shown in said chemical formula (13) and (15), respectively. The result of 1 H-NMR of the compound obtained below, 19 F-NMR, and Exact MS is shown.

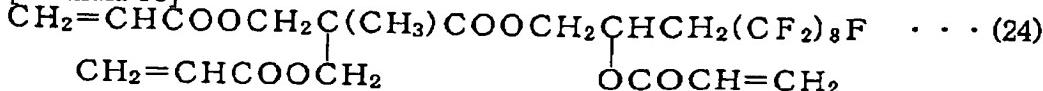
[0064] 1 H-NMR (I-1 analysis result) () [delta] CDCl₃/TMS:6.44 (ppm) ; 6.11 (dd, 2H) ; 6.11 (dd, 1H) ; 5.88 (dd, 1H) ; 4.54-4.31 (dd, 2H) (m, 1H);4.43 -- 4.36 (ABq, 2H);4.41 -- 4.39 (ABq, 2H);4.28 -- 4.12 ; 2.49-2.20 (dABq, 2H) ; 1.34 (m, 2H) 19 F-NMR (s, 3H) () [delta] (ppm) CDCl₃/CFCl₃: - 123.10;-120.46;-119.72;-118.91; -118.60;-109.76;-77.78ExactMS:measured-value; -- 718.0856 -- theoretical-value;C22H19F17O7:718.0859 1 H-NMR (I-2 analysis result) () [delta] CDCl₃/TMS:6.42 (ppm) ; 6.11 (dd, 2H) ; 6.11 (dd, 1H) ; 5.88 (dd, 1H) ; 5.37-5.34 (dd, 2H) (m, 1H);4.43 -- 4.36 (ABq, 2H);4.41 -- 4.38 (ABq, 2H);3.89 -- 3.75 ; 2.48-2.20 (dABq, 2H) ; 1.32 (m, 2H) 19 F-NMR (s, 3H) () [delta] CDCl₃/CFCl₃: (ppm) - 123.10;-120.47;-119.72;-118.91; -118.60;-109.76;- 77.79ExactMS:measured-value; -- 718.0852, theoretical-value;C22H19F17O7:718.0859 example 2-1 agitator, and a cooling pipe -- To the reactor equipped with gas installation tubing, 3-perfluoro-octyl-1,2-epoxypropane 476g (1.0 mols), 161g (1.2 mols) of 2 and 2-bis(hydroxymethyl) propionic acids, After having taught tetraethylammonium star's picture 6.4g and isopropyl alcohol 600ml, having heated gradually in the oil bath, considering as 95-100 degrees C and agitating at this temperature for 4 hours, it cooled to the room temperature. 5l. water was added to the obtained reaction mixture, and the paste-like matter was deposited. After filtering a sludge, it dissolved in 1000ml ethyl acetate, and 1000ml water washed 3 times, reduced pressure distilling off of the solvent was carried out, and the white crystal was obtained. It is thought that this white crystal is the mixture of the compound of the structure shown in said chemical formula (11) and (12).

[0065] 535g [of white crystals] and triethylamine 455.4g and chloroform 1000ml obtained by said reaction were taught to the reactor equipped with an agitator, a thermometer, gas installation tubing, and a dropping funnel. Subsequently, acrylic-acid chloride 479.6g (4.5 mols) was dissolved in chloroform 450ml under ice-cooling, and it was dropped so that the temperature of reaction mixture might not exceed 5 degrees C from a dropping funnel. It agitated for 2 hours with ice-cooling after dropping termination. Reduced pressure distilling off of the chloroform was carried out, column chromatography refined ethyl acetate / n-hexane mixed solvent (volume ratio 1:4) for it further, having used the obtained yellow crystal as the expansion solvent, and object product J 232g (30% of yield) of a white crystal was obtained by carrying out reduced pressure distilling off of the solvent.

[0066] A part of obtained product J was separated using high speed liquid chromatography like the example 1-1. The obtained object product J-1 and J-2 were structures shown by the following chemical formula (24) and (25), respectively as a result of separation. The result of 1 H-NMR of the compound obtained below, 19 F-NMR, and Exact MS is shown.

[0067]

[Formula 18]



[0068] 1 H-NMR (J-1 analysis result) () [delta] CDCl₃/TMS:6.43 (ppm) ; 6.42 (dd, 1H) ; 6.12 (dd, 2H) ; 6.11 (dd, 1H) ; 6.10 (dd, 1H) ; 5.89 (dd, 1H) ; 5.88 (dd, 2H) ; 5.57-5.64 (dd, 1H) (m, 1H);4.46 -- 4.41 (ABq, 2H);4.41 -- 4.39 (ABq, 2H);4.27 -- 4.23 ; 2.68-2.31 (dABq, 2H) ;1.30 (s, 3H) 19 F-NMR (delta(ppm) CDCl₃/CFCl₃):-123.10;-120.47;-119.72;-118.91;-118.60;-109.76;-77.79Exact (m, 2H) MS:measured-value: -- 772.0969 and theoretical-value:C25H21F -- 17O8:772.0965 [0069]

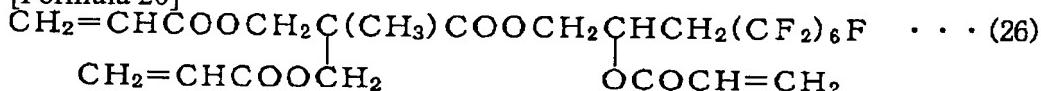
[Formula 19]



[0070] 1 H-NMR (J-2 analysis result) () [delta] CDCl₃/TMS:6.44 (ppm) ; 6.42 (dd, 1H) ; 6.12 (dd, 2H) ; 6.11 (dd, 1H) ; 6.11 (dd, 1H) ; 5.89 (dd, 1H) ; 5.88 (dd, 1H) ; 5.38-5.34 (dd, 2H) (m, 1H);4.43 -- 4.36 (ABq, 2H);4.41 -- 4.39 (ABq, 2H);4.29 -- 4.13 ; 2.68-2.31 (dABq, 2H) ;1.30 (s, 3H) 19 F-NMR (delta(ppm) CDCl₃/CFCl₃):-123.10;-120.47;-119.71;-118.91;-118.60;-109.76;-77.78Exact (m, 2H) MS:measured-value: -- instead of 772.0962 and theoretical-value:C25H21F17O8:772.0965 example 2-23-perfluoro-octyl-1,2-epoxypropane Object product K 215g (32% of yield) of a white crystal was obtained like the example 2-1 through the compound of the structure shown in said chemical formula (17) and (18) except having used 3-perfluoro-hexyl-1,2-epoxypropane 376.1g (1.0 mols). A part of obtained product K was separated using high speed liquid chromatography like the example 1-1. The obtained object product K-1 and K-2 were compounds which have the structure shown in the following chemical formula (26) and (28), respectively. The result of 1 H-NMR of the compound obtained below, 19 F-NMR, and Exact MS is shown.

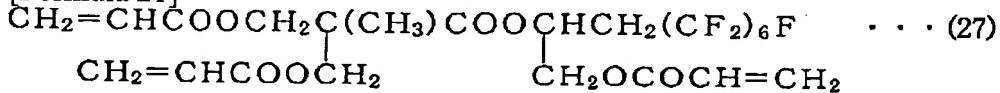
[0071]

[Formula 20]



[0072] 1 H-NMR (K-1 analysis result) () [delta] CDCl₃/TMS:6.44 (ppm) ; 6.43 (dd, 1H) ; 6.42 (dd, 1H) ; 6.12 (dd, 1H) ; 6.11 (dd, 1H) ; 6.10 (dd, 1H) ; 5.89 (dd, 1H) ; 5.88 (dd, 2H) ; 5.57-5.64 (dd, 1H) (m, 1H);4.47 -- 4.41 (ABq, 2H);4.41 -- 4.39 (ABq, 2H);4.28 -- 4.23 ; 2.68-2.31(m, 2H);1.30 (s, 3H) 19 F-NMR(delta(ppm) CDCl₃/CFCl₃):-123.09;-120.39;-119.89;-118.89;-109.39;-77.90Exact (dABq, 2H) MS:measured-value: -- 672.1023 and theoretical-value:C23H21F -- 13O8:672.1029 [0073]

[Formula 21]



[0074] 1 H-NMR (K-2 analysis result) () [delta] CDCl₃/TMS:6.43 (ppm) ; 6.42 (dd, 1H) ; 6.12 (dd, 2H) ; 6.11 (dd, 1H) ; 6.11 (dd, 1H) ; 5.88 (dd, 1H) ; 5.87 (dd, 1H) ; 5.37-5.34 (dd, 2H) (m, 1H);4.43 -- 4.36 (ABq, 2H);4.41 -- 4.39 (ABq, 2H);3.88 -- 4.75 ;2.48-2.21(m, 2H);1.33 (s, 3H) 19 F-NMR(delta(ppm) CDCl₃/CFCl₃):-123.08;-120.39;-119.88;-118.89;-109.39;-77.90Exact (dABq, 2H) MS:measured-value: -- Product I was obtained like 672.1018 and the theoretical-value:C23H21F13O8:672.1029 example 2-3 example 1-3. Product I 574g, triethylamine 151.8g, and chloroform 1000ml were taught to the reactor equipped with an agitator, a thermometer, gas installation tubing, and a dropping funnel. Subsequently, acrylic-acid chloride 159.8g (1.5 mols) was dissolved in chloroform 150ml under ice-cooling, and it was dropped so that the temperature of reaction mixture might not exceed 5 degrees C from a dropping funnel. It agitated for 2 hours with ice-cooling after dropping termination. Reduced pressure distilling off of the chloroform was carried out, column chromatography refined ethyl acetate / n-hexane mixed solvent (volume ratio 1:4) for it further, having used the obtained yellow crystal as the expansion solvent, and object product L 208g (27% of yield) of a white crystal was obtained by carrying

out reduced pressure distilling off of the solvent.

[0075] A part of obtained product L was separated using high speed liquid chromatography like the example 1-1. The obtained object product L-1 and L-2 were structures shown by said chemical formula (24) and (25). The result of 1 H-NMR of the compound obtained below, 19 F-NMR, and Exact MS is shown.

[0076] 1 H-NMR (L-1 analysis result) () [delta] CDCl₃/TMS:6.43 (ppm) ; 6.42 (dd, 1H) ; 6.12 (dd, 2H) ; 6.11 (dd, 1H) ; 6.10 (dd, 1H) ; 5.89 (dd, 1H) ; 5.88 (dd, 2H) ; 5.57-5.64 (dd, 1H) (m, 1H);4.46 -- 4.41 (ABq, 2H);4.41 -- 4.39 (ABq, 2H);4.27 -- 4.23 ; 2.68-2.31 (dABq, 2H) ;1.30 (s, 3H) 19 F-NMR (delta(ppm) CDCl₃/CFCl₃):-123.10;-120.47;-119.72;-118.91;-118.60;-109.76;-77.79Exact (m, 2H)
MS:measured-value: -- 772.0969 and theoretical-value:C25H -- 21F17O8:772.0965(L-2 analysis result)
1 H-NMR(delta(ppm) CDCl₃/TMS):6.44(dd, 1H);6.42(dd, 2H);6.12 ; 6.11 (dd, 1H) ; 6.11 (dd, 1H) ; 5.89 (dd, 1H) ; 5.88 (dd, 1H) ; 5.38-5.34 (dd, 2H) (m, 1H);4.43 -- 4.36 (ABq, 2H);4.41 -- 4.39 (ABq, 2H);4.29 -- 4.13 ; 2.68-2.31 (dABq, 2H) ;1.30 (s, 3H) 19 F-NMR(delta(ppm) CDCl₃/CFCl₃):-123.10;-120.47;-119.71;-118.91;-118.60;-109.76;-77.78Exact (m, 2H) MS:measured-value: -- 772.0962 and theoretical-value:C25H21F17O8:772.0965

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-182558

(43) 公開日 平成10年(1998)7月7日

(51) Int.Cl.^{*}
C 07 C 69/675
69/67
C 08 F 20/28

識別記号

F I
C 07 C 69/675
69/67
C 08 F 20/28

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平9-152239
(22) 出願日 平成9年(1997)6月10日
(31) 優先権主張番号 特願平8-147139
(32) 優先日 平8(1996)6月10日
(33) 優先権主張国 日本 (JP)
(31) 優先権主張番号 特願平8-292640
(32) 優先日 平8(1996)11月5日
(33) 優先権主張国 日本 (JP)

(71) 出願人 000004341
日本油脂株式会社
東京都渋谷区恵比寿四丁目20番3号
(72) 発明者 吉田 達朗
茨城県つくば市春日1-6-2
(72) 発明者 木村 育弘
茨城県つくば市春日2-26-2
(72) 発明者 後藤 義隆
茨城県筑波郡谷和原村綱の台6-5-7
(74) 代理人 弁理士 酒井 一

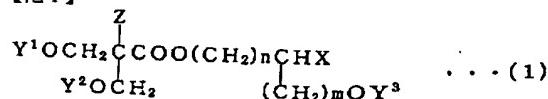
(54) 【発明の名称】 含フッ素多官能(メタ)アクリル酸エステル

(57) 【要約】

【課題】 低屈折率、表面硬度及び密着力を満足しうる含フッ素化合物を与える含フッ素多官能(メタ)アクリル酸エステルを提供すること。

【解決手段】 下記式(1)で表される含フッ素多官能(メタ)アクリル酸エステル。

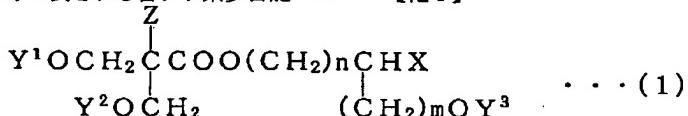
【化1】



(X : Fが3以上のC1~14のフルオロアルキル基、
Fが4以上のC3~14のフルオロシクロアルキル基;
Y¹, Y², Y³ : H, アクリロイル基, メタクリロイル
基を示し、且つY¹, Y², Y³のうちの少なくとも2個
は、同一又は異なる基で、アクリロイル基, メタクリロ
イル基; Z : H, C1~3のアルキル基; n, m : 0,
1で、且つn+m=1)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式(1)で表される含フッ素多官能 *

*(メタ)アクリル酸エステル。
【化1】

(式中Xは、フッ素原子を3個以上有する炭素数1~14のフルオロアルキル基又はフッ素原子を4個以上有する炭素数3~14のフルオロシクロアルキル基を示し、Y¹、Y²及びY³は、水素原子、アクリロイル基又はメタクリロイル基を示し、且つY¹、Y²及びY³のうちの少なくとも2個は、同一若しくは異なる基であって、アクリロイル基又はメタクリロイル基を示し、Zは水素原子又は炭素数1~3のアルキル基を示す。n及びmは0又は1を示し、且つn+m=1である。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、架橋重合後に高い表面硬度、良好な密着力及び低屈折率を示し、反射防止膜や光ファイバーのクラッド材料等の原材料成分として利用できる含フッ素多官能(メタ)アクリル酸エステルに関する。

【0002】

【従来の技術】フッ素原子を有する化合物は低屈折率を示すため反射防止膜や光ファイバーのクラッド材料等への使用が可能である。いずれも屈折率の低下に伴い性能は向上する。例えば含フッ素(メタ)アクリル酸エステルの重合体、他モノマーとの共重合体、テトラフルオロエチレン重合体、フッ化ビニリデンとテトラフルオロエチレンとの共重合体又はフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体等の光ファイバーへの応用が提案されている(特開昭59-84203号公報、特開昭59-84204号公報、特開昭59-98116号公報、特開昭59-147011号公報、特開昭59-204002号公報)。

【0003】最近ではアクリル酸含フッ素アルキルエステル重合体、メタクリル酸含フッ素アルキルエステル重合体、又は商品名「サイトップ」(旭硝子株式会社製)、商品名「テフロンAF」(アメリカ・デュポン社製)等の非結晶性ペルフルオロ樹脂等の溶媒可溶性の低屈折率含フッ素重合体の減反射フィルムへの応用が試みられている(特開昭64-16873号公報、特開平1-149808号公報、特開平6-115023号公報)。しかし、これらの含フッ素樹脂はいずれも非架橋性樹脂であり硬化後の表面硬度が低く、耐摩耗性に劣り、密着力も不十分であるという欠点がある。

【0004】表面硬度を向上させるために含フッ素単官能(メタ)アクリル酸エステル又は含フッ素二官能(メタ)アクリル酸エステルと、非含フッ素多官能(メタ)アクリル酸エステルとの適當な配合から得られる架橋重合体が提案されている(特開昭58-105943号公報、特開昭62-199643号公報、特開昭62-250047号公報)。これらの架橋重合体は、含フッ素(メタ)アクリル酸エステル中のフッ素含量や非含フッ素多官能(メタ)アクリル酸エステルとの配合比を調整することで、ある程度の範囲内で低屈折率と表面硬度を調節しうる。しかし、含フッ素単官能(メタ)アクリル酸エステルと多官能(メタ)アクリル酸エステルとは相溶性が悪く任意の割合では相溶しない。そのため十分な低屈折率を達成できない。一方、含フッ素二官能(メタ)アクリル酸エステルと多官能(メタ)アクリル酸エステルとは任意の割合で相溶する。しかし屈折率を下げるために架橋重合体中のフッ素原子含量を増やすと架橋密度が低下してしまう。そのため低屈折率と表面硬度とを満足に両立することはできず、光ファイバー及び減反射フィルムへ表面硬度を付与することは困難である。更に密着力にも問題がある。

【0005】密着力の向上、並びに他の含フッ素(メタ)アクリル酸エステルの原材料としての使用を目的として、含フッ素ヒドロキシ(メタ)アクリル酸エステルが提案されている(特開平4-321660号公報、特開平4-356443号公報、特開平4-356444号公報)。しかし、これらは単官能(メタ)アクリル酸エステルであるので、硬化後の表面硬度が低く、耐摩耗性に劣るという欠点がある。

【0006】

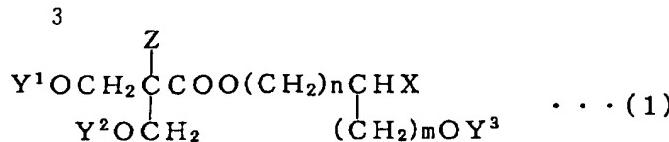
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、低屈折率、表面硬度及び密着力を満足しうる含フッ素化合物を与える含フッ素多官能(メタ)アクリル酸エステルを提供することにある。

【0007】

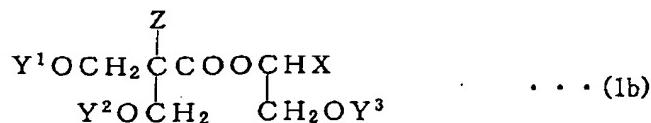
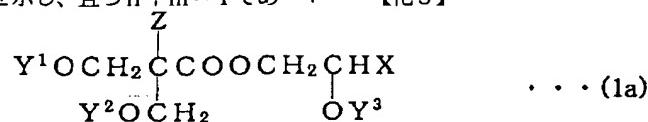
【課題を解決するための手段】本発明によれば、下記式(1)で表される含フッ素多官能(メタ)アクリル酸エステルが提供される。

【0008】

【化2】



【0009】(式中Xは、フッ素原子を3個以上有する炭素数1~14のフルオロアルキル基又はフッ素原子を4個以上有する炭素数3~14のフルオロシクロアルキル基を示し、Y¹、Y²及びY³は、水素原子、アクリロイル基又はメタクリロイル基を示し、且つY¹、Y²及びY³のうちの少なくとも2個は、同一若しくは異なる基であって、アクリロイル基又はメタクリロイル基を示し、Zは水素原子又は炭素数1~3のアルキル基を示す。n及びmは0又は1を示し、且つn+m=1である。*)



【0012】具体的には、前記式(1a)において、Y¹、Y²及びY³のうち2個がアクリロイル基又はメタクリロイル基を、残る1個が水素原子を示す、(メタ)アクリロイル基と水酸基とを有する含フッ素二官能(メタ)アクリル酸エステル(以下ジエステルAと称する)；前記式(1b)において、Y¹、Y²及びY³のうち2個がアクリロイル基又はメタクリロイル基を、残る1個が水素原子を示す、(メタ)アクリロイル基と水酸基とを有する含フッ素二官能(メタ)アクリル酸エステル(以下ジエステルBと称する)；前記式(1a)において、Y¹、Y²及びY³が同一又は異なる基であり、アクリロイル基又はメタクリロイル基を表す、含フッ素三官能(メタ)アクリル酸エステル(以下トリエステルAと称する)；前記式(1b)において、Y¹、Y²及びY³が同一又は異なる基であり、アクリロイル基又はメタクリロイル基を表す、含フッ素三官能(メタ)アクリル酸エステル(以下トリエステルBと称する)である。式(1)において、Xの炭素数が12を超えると製造が困難である。

【0013】ジエステルAとしては、3-ペルフルオロヘキシル-2-ヒドロキシプロピル=2, 2-ビス((メタ)アクリロイルオキシメチル)プロピオナート、3-ペルフルオロヘキシル-2-((メタ)アクリロイルオキシ)プロピル=2-((メタ)アクリロイルオキシメチル)-2-(ヒドロキシメチル)プロピオナート、3-ペルフルオロオクチル-2-ヒドロキシプロピル=2, 2-ビス((メタ)アクリロイルオキシメチル)プロピオナート、又は3-ペルフルオロオクチル-2-((メタ)アクリロイルオキシ)プロピル=2-((メタ)アクリロイルオキシメチル)-2-(ヒドロキシメチル)プロピオナート等が好ましく挙げられる。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の含フッ素多官能(メタ)アクリル酸エステルは、前記式(1)で表すことができ
る。式(1)においてn=1で且つm=0の場合は下記式
(1a)で表すことができ、n=0で且つm=1の場合は下
記式(1b)で表すことができる。

【0011】

【化3】

は3-ペルフルオロオクチル-2-((メタ)アクリロイルオキシ)プロピル=2-((メタ)アクリロイルオキシメチル)-2-(ヒドロキシメチル)プロピオナート等が好ましく挙げられる。

【0014】ジエステルBとしては、2-ペルフルオロヘキシル-1-ヒドロキシメチル)エチル=2, 2-ビス((メタ)アクリロイルオキシメチル)プロピオナート、2-ペルフルオロヘキシル-1-((メタ)アクリロイルオキシメチル)エチル=2-((メタ)アクリロイルオキシメチル)-2-(ヒドロキシメチル)プロピオナート、2-ペルフルオロオクチル-1-ヒドロキシメチル)エチル=2, 2-ビス((メタ)アクリロイルオキシメチル)プロピオナート、又は2-ペルフルオロオクチル-1-((メタ)アクリロイルオキシメチル)エチル=2-((メタ)アクリロイルオキシメチル)-2-(ヒドロキシメチル)プロピオナート等が好ましく挙げられる。

【0015】トリエステルAとしては、3-ペルフルオロブチル-2-((メタ)アクリロイルオキシ)プロピル=2, 2-ビス((メタ)アクリロイルオキシメチル)プロピオナート、3-ペルフルオロヘキシル-2-((メタ)アクリロイルオキシ)プロピル=2, 2-ビス((メタ)アクリロイルオキシメチル)プロピオナート、3-ペルフルオロオクチル-2-((メタ)アクリロイルオキシ)プロピル=2, 2-ビス((メタ)アクリロイルオキシメチル)プロピオナート、3-ペルフルオロシクロペンチルメチル-2-((メタ)アクリロイルオキシ)プロピル=2, 2-ビス

((メタ)アクリロイルオキシメチル)プロピオナート、3-ペルフルオロシクロヘキシルメチル-2-(メタ)アクリロイルオキシプロピル=2, 2-ビス((メタ)アクリロイルオキシメチル)プロピオナート、又は3-ペルフルオロシクロヘプチルメチル-2-(メタ)アクリロイルオキシプロピル=2, 2-ビス((メタ)アクリロイルオキシメチル)プロピオナート等が好ましく挙げられる。

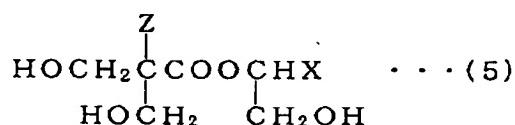
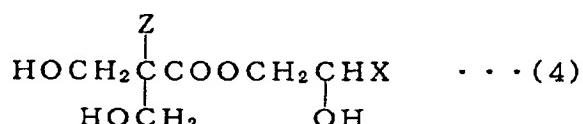
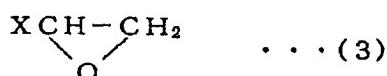
【0016】トリエステルBとしては、2-ペルフルオロブチル-(1-(メタ)アクリロイルオキシメチル)エチル=2, 2-ビス((メタ)アクリロイルオキシメチル)プロピオナート、2-ペルフルオロヘキシル-(1-(メタ)アクリロイルオキシメチル)エチル=2, 2-ビス((メタ)アクリロイルオキシメチル)プロピオナート、2-ペルフルオロオクチル-(1-(メタ)アクリロイルオキシメチル)エチル=2, 2-ビス((メタ)アクリロイルオキシメチル)プロピオナート、2-ペルフルオロシクロヘキシルメチル-(1-(メタ)アクリロイルオキシメチル)エチル=2, 2-ビス((メタ)アクリロイルオキシメチル)プロピオナート、2-ペルフルオロシクロヘキシルメチル-(1-(メタ)アクリロイルオキシメチル)エチル=2, 2-ビス((メタ)アクリロイルオキシメチル)プロピオナート、又は2-ペルフルオロシクロヘプチルメチル-(1-(メタ)アクリロイルオキシメチル)エチル=2, 2-ビス((メタ)アクリロイルオキシメチル)プロピオナート等が好ましく挙げられる。
* 20

* 【0017】これらジエステルA、ジエステルB、トリエステルA及びトリエステルBは、低屈折率樹脂等の原材料として使用する際には単独若しくは混合物として用いることができる(以下、ジエステルA及びジエステルBの混合物を「ジエステル混合物」と称し、トリエステルA及びトリエステルBの混合物を「トリエステル混合物」と称し、ジエステルヒトリエステルとの混合物、ジエステル混合物又はトリエステル混合物を総称して「エステル混合物」と称する場合がある)。

【0018】本発明の含フッ素多官能(メタ)アクリル酸エステルの好ましい製造法の例としては、以下の2種類の製造法を挙げることができる。第1の製造法は、(a)まず下記式(2)で表わされる2つのヒドロキシメチル基を有するカルボン酸(以下カルボン酸Cと称す)と、下記式(3)で表される含フッ素ジエポキシド(以下、エポキシドDと称す)と、触媒の存在下、通常の開環反応により反応させて、下記式(4)及び(5)で表される2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)カルボン酸ヒドロキシフルオロアルキル(以下エステルEと称す)の混合物を生成させ、(b)次いでこのエステルEと(メタ)アクリル酸クロリドとをエステル化反応させる方法等によりエステル混合物が製造できる。

【0019】

【化4】



【0020】(式中X及びZは、式(1)中のX及びYと同様である。)。

【0021】前記反応(a)において使用するカルボン酸Cとしては、例えば、2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)酢酸、2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸、2, 2-ビス(ヒドロキシメキル)酪酸、2, 2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)吉草酸等が好ましく挙げられる。エポキシドDとしては、例えば、3-トリフルオロメチル

-1, 2-エポキシプロパン、3-ペルフルオロエチル-1, 2-エポキシプロパン、3-ペルフルオロプロピル-1, 2-エポキシプロパン、3-ペルフルオロブチル-1, 2-エポキシプロパン、3-ペルフルオロヘキシル-1, 2-エポキシプロパン、3-ペルフルオロヘプチル-1, 2-エポキシプロパン、3-ペルフルオロオクチル-1, 2-エポキシプロパン、3-ペルフル

オロノニル-1, 2-エポキシプロパン、3-ペルフルオロデシル-1, 2-エポキシプロパン、3-ペルフルオロウンデシル-1, 2-エポキシプロパン、3-ペルフルオロドデシル-1, 2-エポキシプロパン、3-ペルフルオロトリデシル-1, 2-エポキシプロパン、3-(ペルフルオロー-1-メチルエチル)-1, 2-エポキシプロパン、3-(ペルフルオロー-2-メチルプロピル)-1, 2-エポキシプロパン、3-(ペルフルオロー-3-メチルブチル)-1, 2-エポキシプロパン、3-(ペルフルオロー-4-メチルペンチル)-1, 2-エポキシプロパン、3-(ペルフルオロー-5-メチルヘキシル)-1, 2-エポキシプロパン、3-(ペルフルオロー-6-メチルヘプチル)-1, 2-エポキシプロパン、3-(ペルフルオロー-7-メチルオクチル)-1, 2-エポキシプロパン、3-(ペルフルオロー-8-メチルノニル)-1, 2-エポキシプロパン、3-(ペルフルオロー-9-メチルデシル)-1, 2-エポキシプロパン、3-(ペルフルオロー-10-メチルウンデシル)-1, 2-エポキシプロパン、3-(ペルフルオロー-11-メチルドデシル)-1, 2-エポキシプロパン、3-(ペルフルオロー-12-メチルトリデシル)-1, 2-エポキシプロパン等が好ましく挙げられる。

【0022】前記反応(a)におけるカルボン酸CとエポキシドDとを反応させる際の仕込み比は、エポキシドD 1 molに対してカルボン酸C 0.8~5 mol、特に1.0~1.8 molが望ましい。前記反応(a)に用いる触媒としては、例えば、トリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン等の3級アミン；テトラエチルアンモニウムプロマイド、テトラメチルアンモニウムプロマイド等の4級アンモニウム塩等が挙げられる。触媒の添加量は、反応混合物全量中0.001~5重量%、特に0.01~2.5重量%が望ましい。前記反応(a)の反応温度は、40~200°C、特に80~120°Cが好ましく、反応時間は1~48時間、特に2~12時間が望ましい。前記反応(a)によって生成したエステルEの混合物は、次の反応(b)に供する前に、必要に応じて触媒等を除去するためにクロロホルム、塩化メチレン、トリフルオロメチルベンゼン、酢酸エチル又はこれらの混合物等の有機溶媒に溶解させた後、水酸化ナトリウム又は炭酸ナトリウム等のアルカリ水溶液、若しくは水等で洗浄することができる。必要に応じて減圧蒸留、再結晶、カラムクロマトグラフィ等により精製することもできる。

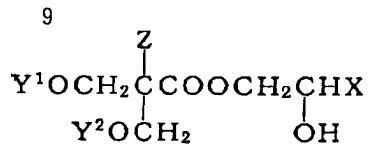
【0023】前記反応(b)におけるエステルEと(メタ)アクリル酸クロリドとを反応させる際の仕込み比は、ジ

エステル混合物を製造する場合、エステルE 1 molに対して(メタ)アクリル酸クロリド1.6~10 mol、特に2.0~4.0 molが好ましい。一方、トリエステル混合物を製造する場合、エステルE 1 molに対して(メタ)アクリル酸クロリド2.4~15 mol、特に3.0~6.0 molが好ましい。前記反応(b)において生じる塩酸を捕捉するために、トリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン等の3級アルキルアミン又はピリジン等の塩基を反応系に添加することができる。塩基の添加量は、ジエステル混合物を製造する場合、エステルE 1 molに対して1.6~10.0 mol、特に2.0~4.5 molが好ましい。一方、トリエステル混合物を製造する場合、エステルE 1 molに対して2.4~15.0 mol、特に3.0~7.0 molが好ましい。前記反応(b)は、適切な溶媒中で行うのが好ましい。適切な溶媒としては、例えば、クロロホルム、塩化メチレン、トリフルオロメチルベンゼン又はこれらの混合物等が挙げられる。溶媒は、エステルE、(メタ)アクリル酸クロリド及び塩基の総量100重量部に対して20~2000重量部、特に100~500重量部用いるのが好ましい。前記反応(b)の反応温度は、-60~20°C、特に-40~0°Cが好ましく、反応時間は0.1~12時間、特に0.5~2時間が望ましい。前記反応(b)終了後、生成したエステル混合物を含む系に、必要に応じて各種処理を行うことができる。例えば、反応系中の過剰の(メタ)アクリル酸クロリドを分解するためにメタノール、エタノール等のアルコール類又は水等を反応系に少量添加できる。希塩酸等の酸性水溶液で洗浄することもできる。必要に応じて、減圧蒸留、再結晶、カラムクロマトグラフィー等により精製することもできる。減圧蒸留を行なう際には重合防止のために、例えば、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノエチルエーテル、tert-ブチルカテコール等の重合禁止剤を添加することができる。重合禁止剤の添加量は、前記反応(c)終了後の混合物全量中0.001~2重量%、特に0.005~0.2重量%が好ましい。

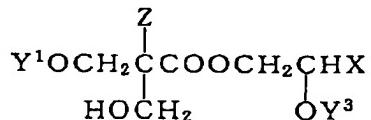
【0024】前記反応(b)により生成したジエステル混合物は、通常、ジエステルA及びジエステルBそれぞれ2種類ずつ計4種類の構造異性体の混合物となる。具体的には下記式(6)~(9)で表される、ジエステルA¹(式(6))、ジエステルA²(式(7))、ジエステルB¹(式(8))及びジエステルB²(式(9))である。

【0025】

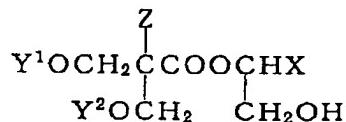
【化5】



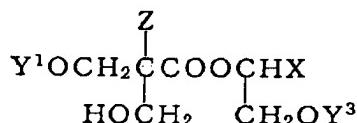
... (6)



... (7)



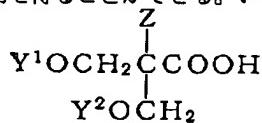
... (8)



... (9)

【0026】(式中X、Y¹、Y²、Y³及びZは、式(1)中のX、Y¹、Y²、Y³及びZと同様である。)。

【0027】これらの混合物からジエステルA¹、ジエステルA²、ジエステルB¹又はジエステルB²を、若しくはジエステルA¹及びジエステルA²からなるジエステルA、又はジエステルB¹及びジエステルB²からなるジエステルBを分離単離することにより目的物を得ることができる。一方、トリエステル混合物は、トリエステルA及びトリエステルBの構造異性体の混合物となる。従って、ジエステルA及びジエステルBと同様にトリエステル混合物からトリエステルA及びトリエステルBを分離単離することにより目的物を得ることができる。いす*



... (10)

【0030】(式中Y¹、Y²及びZは、式(1)中のY¹、Y²及びZと同様である)。(d)次いでこのカルボン酸Fと前記エボキシドDとを触媒の存在下通常の開環反応により反応させる方法でエステル混合物が得られる。この反応により得られるエステル混合物は前記式(6)で表されるジエステルA¹と前記式(8)で表されるジエステルB¹の混合物となる。

【0031】前記反応(c)におけるカルボン酸Cと(メタ)アクリル酸クロリドとの仕込み比は、カルボン酸C 1 molに対して(メタ)アクリル酸クロリド 1.6~1.0 mol、特に 2.0~4.0 mol が望ましい。前記反応(c)において、反応で生じる塩酸を捕捉するために、トリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン等の3級アルキルアミン又はピリジン等の塩基が添加できる。

20* れも分離単離方法としては、例えれば、分取用液体クロマトグラフィ等の方法が挙げられる。

【0028】第2の製造法は、(c)まず前記カルボン酸Cから特開昭63-99038号公報記載の方法等により、即ち前記カルボン酸Cに(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸クロリド、又は(メタ)アクリル酸エステルを、必要に応じ適当な触媒の存在下で反応させる方法等によって、下記一般式(10)で表される 2,2-ビス((メタ)アクリロイルオキシメチル)カルボン酸(以下カルボン酸Fと称す)を生成させ、

【0029】

【化6】

塩基の添加量はカルボン酸C 1 molに対して 1.6~1.0 mol、特に 2.0~4.0 mol が望ましい。前記反応(c)は、適切な溶媒中で行うのが好ましい。適切な溶媒としては、例えばクロロホルム、塩化メチレン、トリフルオロメチルベンゼン等が挙げられる。溶媒はカルボン酸C、(メタ)アクリル酸クロリド及び塩基の総量 100 重量部に対して 20~2000 重量部、特に 100~500 重量部が望ましい。前記反応(c)は、反応温度 -60~20°C、好ましくは -40~0°C で行うことが望ましい。反応時間は 0.1~12 時間、特に 0.5~2 時間が望ましい。

【0032】前記反応(c)によって生成したカルボン酸Fは、次の反応(d)に供する前に、必要に応じて各種処理が行なえる。例えれば反応系中の過剰の(メタ)アクリル

酸クロリドを分解するためにメタノール、エタノール等のアルコール類又は水等を少量添加できる。希塩酸等の酸性水溶液で洗浄することもできる。必要に応じて減圧蒸留、再結晶、カラムクロマトグラフィ等により精製することもできる。減圧蒸留を行う際には重合防止のために重合禁止剤、例えばハイドロキノン、ハイドロキノンモノエチルエーテル、*tert*-ブチルカテコール等が添加できる。添加量は、反応後の混合物全量中0.001～2重量%、特に0.005～0.2重量%が望ましい。

【0033】前記反応(d)におけるエポキシドDとカルボン酸Fとを反応させる際の反応混合比は、エポキシドD 1molに対してカルボン酸F 0.8～5mol、特に1.0～1.8molが望ましい。前記反応(d)に用いる触媒としては、例えばトリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン等の3級アミン；テトラエチルアンモニウムプロマイド、テトラメチルアンモニウムプロマイド等の4級アンモニウム塩等の公知の触媒が挙げられる。触媒の添加量は、反応混合物全量中0.001～5.0重量%、特に0.01～2.5重量%が望ましい。前記反応(d)においては、重合を防止するために重合禁止剤を添加するのが好ましい。重合禁止剤としては、例えばハイドロキノン、ハイドロキノンモノエチルエーテル、*tert*-ブチルカテコール等が好ましく挙げられる。重合禁止剤の添加量は、反応混合物全量中0.001～2重量%、特に0.005～0.2重量%が望ましい。前記反応(d)は、反応温度40～200℃、特に80～120℃が望ましい。反応時間は1～48時間、特に2～12時間が望ましい。

【0034】前記反応(d)終了後、生成したジエステル混合物を含む混合物に、必要に応じ各種処理を行い、使用に供することができる。例えば触媒等を除去するためにクロロホルム、塩化メチレン、トリフルオロメチルベンゼン等の有機溶媒に溶解した後、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム等のアルカリ水溶液で洗浄することができる。必要に応じて減圧蒸留、再結晶、カラムクロマトグラフィ等により精製することができる。減圧蒸留を行う際には重合防止のために重合禁止剤、例えばハイドロキノン、ハイドロキノンモノエチルエーテル、*tert*-ブチルカテコール等を添加することが望ましい。添加量は、反応後の混合物全量中0.001～2重量%、特に0.005～0.2重量%が望ましい。一方、トリエステル混合物を製造する場合は、(e)前記反応(c)及び(d)を経て得られるジエステル混合物に更に1当量の(メタ)アクリル酸クロリドをエステル化反応させることにより得られる。

【0035】前記反応(e)におけるジエステル混合物と(メタ)アクリル酸クロリドとの仕込み比は、ジエステル混合物1molに対して(メタ)アクリル酸クロリド0.8～5mol、特に1.0～2.0molが好まし

い。

【0036】前記反応(e)において生じる塩酸を捕捉するために、トリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン等の3級アルキルアミン又はピリジン等の塩基が添加できる。塩基の添加量は、ジエステル混合物1molに対して0.8～5.0mol、特に1.0～2.5molが好ましい。前記反応(e)は、適切な溶媒中で行うのが好ましい。適切な溶媒としては、例えば、クロロホルム、塩化メチレン、トリフルオロメチルベンゼン等が挙げられる。溶媒は、ジエステル混合物、(メタ)アクリル酸クロリド及び塩基の総量100重量部に対して20～200重量部、特に100～500重量部用いるのが好ましい。前記反応(e)の反応温度は、-60～20℃、特に-40～0℃が好ましく、反応時間は0.1～12時間、特に0.5～2時間が望ましい。

【0037】前記反応(e)終了後、生成したエステル混合物を含む系に、必要に応じて各種処理が行なえる。例えば、反応系中の過剰の(メタ)アクリル酸クロリドを分解するためにメタノール、エタノール等のアルコール類や水等を反応系に少量添加できる。希塩酸等の酸性水溶液で洗浄することもできる。必要に応じて、減圧蒸留、再結晶、カラムクロマトグラフィー等により精製することもできる。減圧蒸留を行う際には重合防止のために、例えば、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノエチルエーテル、*tert*-ブチルカテコール等の重合禁止剤が添加できる。重合禁止剤の添加量は、前記反応(e)終了後の混合物全量中0.001～2重量%、特に0.005～0.2重量%が好ましい。前記反応(e)で生成したトリエステル混合物は、トリエステルA及びトリエステルBの構造異性体の混合物である。この混合物からトリエステルA及びトリエステルBを分離単離することにより目的物が得られる。分離単離は、例えば、分取用液体クロマトグラフィ等の方法により行なえる。

【0038】本発明の含フッ素多官能(メタ)アクリル酸エステルは、そのまま架橋重合により硬化させて耐摩耗性、密着性等に優れた硬化被膜等とすることができます、使用に際しては夫々単独若しくは混合物として用いられる。ジエステルA又はジエステルBはさらに反応工程を行い、他の含フッ素多官能アクリレートとした後に架橋重合させても良い。例えば本発明のジエステルA又はジエステルBと、イソシアネート化合物等とを反応させることにより、ウレタン(メタ)アクリレート等を合成し、さらにこれらを架橋重合により硬化させて硬化被膜を得ることができる。

【0039】

【発明の効果】本発明の含フッ素多官能(メタ)アクリル酸エステルは、複数の(メタ)アクリロイル基を有するので、架橋重合により硬化させた際に三次元網目構造を呈し、表面硬度が高く耐擦傷性、耐摩耗性、耐熱性、耐候性等に優れた硬化被膜が得られる。また水酸基を有する

ジエステルA及びジエステルBは、硬化被膜の密着力を良好にしうる。得られる硬化物は高い光透過性と低屈折率を有している上に密着性にも優れ、反射防止膜、光ファイバーのクラッド材料等の耐摩耗性、密着性等を要求される低屈折率樹脂の材料として有用である。

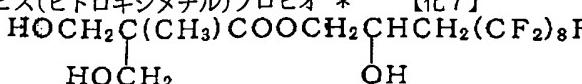
【0040】

【実施例】以下、実施例及び比較例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1-1

攪拌機、冷却管、ガス導入管を備えた反応器に、3-ペルフルオロオクチル-1,2-エポキシプロパン476

g(1.0mol)、2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオ*



*ン酸161g(1.5mol)、テトラエチルアンモニウムプロマイド6.4g、イソプロピルアルコール600mlを仕込み、油浴中で徐々に加熱して95~100°Cとし、同温度で4時間攪拌した後、室温まで冷却した。得られた反応液に5リットルの水を加えペースト状物質を析出させた。析出物を濾過した後1000mlの酢酸エチルに溶解し、1000mlの水で3回洗浄し、溶媒を減圧留去して白色結晶を得た。これは下記化学式(11)及び(12)に示す構造を有する化合物の混合物であると考えられる。

【0041】

【化7】

…(11)



…(12)

【0042】攪拌機、温度計、ガス導入管、滴下ロートを備えた反応器に前記反応で得られた白色結晶、トリエチルアミン303.6g、及びクロロホルム1000mlを仕込み、氷冷下でアクリル酸クロリド271.5g(3.0mol)をクロロホルム300mlに溶解して、滴下ロートから反応液の温度が5°Cを超えないよう滴下した。滴下終了後氷冷のまま2時間攪拌した。クロロホルムを減圧留去し、得られた黄色結晶を更に酢酸エチル/n-ヘキサン混合溶媒(体積比1:4)を展開溶媒としてカラムクロマトグラフィにより精製し、溶媒を減圧留去することで白色結晶の生成物G 215g(収率30%)を得た。

【0043】得られた生成物Gの一部を、更に高速液体※



※クロマトグラフィを用いて分離した。カラムはTSK gel Silica-60(内径21.5mm:長さ300mm:東ソー社製)を用い、酢酸エチル/n-ヘキサン混合溶媒(体積比1:5)を毎分5mlの流速で分取した。検出は紫外線検出器で230nmの波長を用いた。分離の結果得られた化合物G-1、G-2、G-3及びG-4は、それぞれ下記化学式(13)、(14)、(15)及び(16)に示す構造を有する化合物であった。以下にこれらの化合物の¹H-NMR、¹⁹F-NMR、Exact MSの結果を、構造式と共に示す。

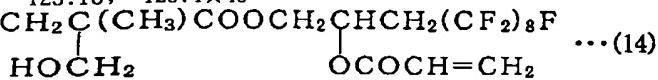
【0044】

【化8】

【0045】(G-1分析結果)

¹H-NMR(δ (ppm) CDCl_3/TMS): 6.43(dd, 2H); 6.11(d, 1H); 6.11(dd, 1H); 5.88(dd, 2H); 4.53~4.31(m, 1H); 4.43, 4.36(ABq, 2H); 4.41, 4.39(ABq, 2H); 4.28, 4.12(dABq, 2H); 2.49~2.20(m, 2H); 1.33(s, 3H)

¹⁹F-NMR(δ (ppm) $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$): -123.10; -120.4★40



★7;-119.72;-118.91;-118.60;-109.76;-77.79

Exact MS: 测定値; 718.0865, 理論値; C₂₂H₁₉F₁₇O₇; 718.0859

【0046】

【化9】

【0047】(G-2分析結果)

¹H-NMR(δ (ppm) CDCl_3/TMS): 6.44(dd, 1H); 6.42(d, 1H); 6.12(dd, 1H); 6.11(dd, 1H); 5.89(dd, 1H); 5.88(dd, 1H); 5.38~5.35(m, 1H); 4.43, 4.34(ABq, 2H); 4.28, 4.12(dABq, 2H); 3.90, 3.74(ABq, 2H); 2.49~2.21(m, 2H); 1.33(s, 3H)

¹⁹F-NMR(δ (ppm) $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$): -123.11; -120.4

7;-119.72;-118.92;-118.60;-109.76;-77.79

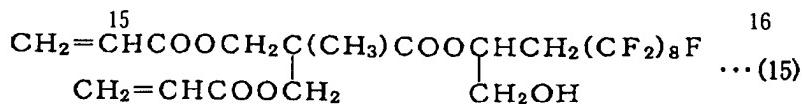
Exact MS: 测定値; 718.0862, 理論値; C₂₂H₁₉F₁₇O₇; 718.0859

【0048】

【化10】

(9)

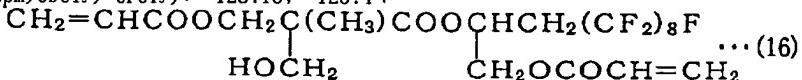
特開平10-182558



【0049】(G-3分析結果)

¹H-NMR (δ (ppm) CDCl₃ / TMS): 6.42 (dd, 2H); 6.11 (d, 1H); 6.11 (dd, 1H); 5.88 (dd, 2H); 5.38 ~ 5.34 (m, 1H); 4.43, 4.36 (ABq, 2H); 4.41, 4.39 (ABq, 2H); 3.89, 3.75 (dABq, 2H); 2.49 ~ 2.20 (m, 2H); 1.32 (s, 3H)

¹⁹F-NMR (δ (ppm) CDCl₃ / CFCl₃): -123.10; -120.4*



【0051】(G-4分析結果)

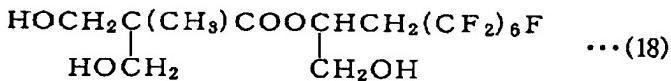
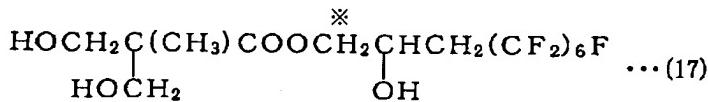
¹H-NMR (δ (ppm) CDCl₃ / TMS): 6.44 (dd, 1H); 6.42 (d, 1H); 6.12 (dd, 1H); 6.11 (dd, 1H); 5.89 (dd, 1H); 5.88 (dd, 1H); 5.39 ~ 5.34 (m, 1H); 4.43, 4.36 (ABq, 2H); 4.29, 4.13 (dABq, 2H); 3.90, 3.75 (ABq, 2H); 2.49 ~ 2.20 (m, 2H); 1.33 (s, 3H)

¹⁹F-NMR (δ (ppm) CDCl₃ / CFCl₃): -123.10; -120.4*

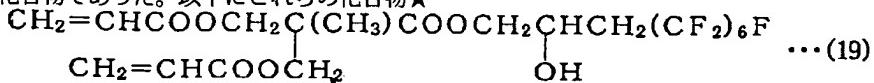
6; -119.72; -118.91; -118.61; -109.76; -77.79

Exact MS: 測定値; 718.0856, 理論値; C₂₂H₁₉F

¹⁷O₁: 718.0859



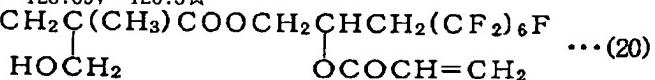
【0053】得られた生成物Hの一部を、実施例1-1~30★の¹H-NMR、¹⁹F-NMR、Exact MSの結果と同様にして高速液体クロマトグラフィを用いて分離した。得られた化合物H-1、H-2、H-3及びH-4は、それぞれ下記化学式(19)、(20)、(21)及び(22)に示す構造を有する化合物であった。以下にこれらの化合物★



【0055】(H-1分析結果)

¹H-NMR (δ (ppm) CDCl₃ / TMS): 6.43 (dd, 2H); 6.12 (d, 1H); 6.11 (dd, 1H); 5.88 (dd, 2H); 4.53 ~ 4.31 (m, 1H); 4.43, 4.37 (ABq, 2H); 4.41, 4.39 (ABq, 2H); 4.28, 4.12 (dABq, 2H); 2.49 ~ 2.21 (m, 2H); 1.34 (s, 3H)

¹⁹F-NMR (δ (ppm) CDCl₃ / CFCl₃): -123.09; -120.3*



【0057】(H-2分析結果)

¹H-NMR (δ (ppm) CDCl₃ / TMS): 6.44 (dd, 1H); 6.42 (d, 1H); 6.11 (dd, 1H); 6.10 (dd, 1H); 5.88 (dd, 1H); 5.88 (dd, 1H); 5.38 ~ 5.35 (m, 1H); 4.43, 4.34 (ABq, 2H); 4.28, 4.12 (d, 1H)

☆9; -119.89; -118.89; -109.39; -77.90

Exact MS: 測定値; 618.0931, 理論値; C₂₂H₁₉F

¹⁷O₁: 618.0923

【0056】

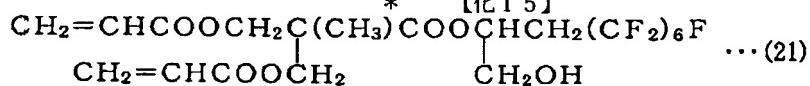
【化14】

ABq, 2H); 3.90, 3.75 (ABq, 2H); 2.49 ~ 2.21 (m, 2H); 1.32 (s, 3H)

¹⁹F-NMR (δ (ppm) CDCl₃ / CFCl₃): -123.09; -120.39; -119.88; -118.89; -109.38; -77.90

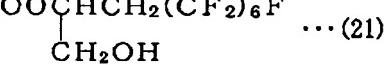
Exact MS : 測定値 ; 618.0921, 理論値 ; C₂₀H₁₉F

¹⁹O₇ : 618.0923



* 【0058】

* 【化15】



※9 ; -119.88 ; -118.89 ; -109.39 ; -77.90

Exact MS : 測定値 ; 618.0919, 理論値 ; C₂₀H₁₉F

¹⁹O₇ : 618.0923

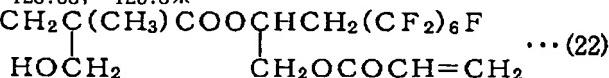
【0060】

10 【化16】

【0059】 (H-3分析結果)

¹H-NMR (δ (ppm) CDCl₃/TMS) : 6.42 (dd, 2H); 6.11 (d, 1H); 6.11 (dd, 1H); 5.87 (dd, 2H); 5.37~5.34 (m, 1H); 4.43, 4.36 (ABq, 2H); 4.41, 4.40 (ABq, 2H); 3.89, 3.75 (dABq, 2H); 2.49~2.20 (m, 2H); 1.33 (s, 3H)

¹⁹F-NMR (δ (ppm) CDCl₃/CFCl₃) : -123.08; -120.3



【0061】 (H-4分析結果)

¹H-NMR (δ (ppm) CDCl₃/TMS) : 6.44 (dd, 1H); 6.42 (d, 1H); 6.12 (dd, 1H); 6.11 (dd, 1H); 5.89 (dd, 1H); 5.87 (dd, 1H); 5.38~5.33 (m, 1H); 4.43, 4.36 (ABq, 2H); 4.30, 4.14 (dABq, 2H); 3.90, 3.75 (ABq, 2H); 2.49~2.21 (m, 2H); 1.33 (s, 3H)

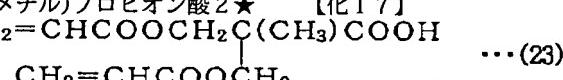
¹⁹F-NMR (δ (ppm) CDCl₃/CFCl₃) : -123.09; -120.3; -119.88; -118.88; -109.39; -77.89

Exact MS : 測定値 ; 618.0929, 理論値 ; C₂₀H₁₉F

¹⁹O₇ : 618.0923

実施例1-3

攪拌機、温度計、ガス導入管、滴下ロートを備えた反応器に、2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオニ酸2★



★ 0.1 g (1. 5 mol)、トリメチルアミン 3.04 g (3. 0 mol)、クロロホルム 6.00 ml を仕込み、氷冷下でアクリル酸クロリド 4.06 g (4. 5 mol)をクロロホルム 4.00 ml に溶解して、滴下ロートから反応液の温度が 5 °C を超えないよう滴下した。滴下終了後氷冷のまま 2 時間攪拌した。クロロホルムを減圧留去し、得られた黄色結晶を更に酢酸エチル/n-ヘキサン混合溶媒(体積比 1 : 4)を展開溶媒としてカラムクロマトグラフィにより精製し、溶媒を減圧留去することで、下記化学式(23)で示される 2, 2-ビス(アクリロイルオキシメチル)プロピオニ酸を白色結晶として得た。

【0062】

【化17】

【0063】攪拌機、冷却管、ガス導入管を備えた反応器に、前記反応で得られた 2, 2-ビス(アクリロイルオキシメチル)プロピオニ酸 2.90 g (1. 2 mol)、3-ペルフルオロオクチル-1, 2-エポキシプロパン 4.76 g (1. 0 mol)、2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオニ酸 1.61 g (1. 2 mol)、テトラエチルアンモニウムプロマイド 6.4 g、イソプロピルアルコール 6.00 ml を仕込み、油浴中で徐々に加熱して 95~100 °C とし、同温度で 4 時間攪拌した後、室温まで冷却した。得られた反応液に 5 リットルの水を加えペースト状物質を析出させた。析出物を濾過した後 1.000 ml の酢酸エチルに溶解し、1.000 ml の水で 3 回洗浄し、溶媒を減圧留去して白色結晶の生成物 I を得た。この一部を実施例 1-1 と同様にして高速液体クロマトグラフィを用いて分離した。得られた化合物 I-1 及び I-2 は、夫々前記化学式(13)及び(15)に示す構造を有する化合物であった。以下に得られた化合物の¹H-NMR、¹⁹F-NMR、Exact MS の結果を示す。

【0064】(I-1分析結果)

¹H-NMR (δ (ppm) CDCl₃/TMS) : 6.44 (dd, 2H); 6.11 (d,

d, 1H); 6.11 (dd, 1H); 5.88 (dd, 2H); 4.54~4.31 (m, 1H); 4.43, 4.36 (ABq, 2H); 4.41, 4.39 (ABq, 2H); 4.28, 4.12 (dABq, 2H); 2.49~2.20 (m, 2H); 1.34 (s, 3H)

¹⁹F-NMR (δ (ppm) CDCl₃/CFCl₃) : -123.10; -120.46; -119.72; -118.91; -118.60; -109.76; -77.78

Exact MS : 測定値 ; 718.0856, 理論値 ; C₂₂H₁₉F

¹⁹O₇ : 718.0859

(I-2分析結果)

¹H-NMR (δ (ppm) CDCl₃/TMS) : 6.42 (dd, 2H); 6.11 (d, 1H); 6.11 (dd, 1H); 5.88 (dd, 2H); 5.37~5.34 (m, 1H); 4.43, 4.36 (ABq, 2H); 4.41, 4.38 (ABq, 2H); 3.89, 3.75 (dABq, 2H); 2.48~2.20 (m, 2H); 1.32 (s, 3H)

¹⁹F-NMR (δ (ppm) CDCl₃/CFCl₃) : -123.10; -120.47; -119.72; -118.91; -118.60; -109.76; -77.79

Exact MS : 測定値 ; 718.0852, 理論値 ; C₂₂H₁₉F

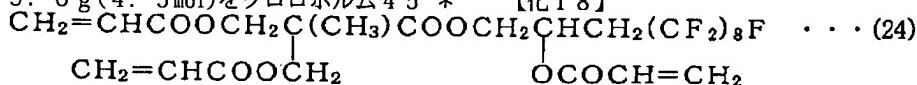
¹⁹O₇ : 718.0859

実施例2-1

攪拌機、冷却管、ガス導入管を備えた反応器に、3-ペルフルオロオクチル-1, 2-エポキシプロパン 4.76 g (1. 0 mol)、2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)プロ

ピオン酸 161 g (1. 2 mol)、テトラエチルアンモニウムプロマイド 6. 4 g、イソプロピルアルコール 60 mlを仕込み、油浴中で徐々に加熱して 95~100°C とし、同温度で 4 時間攪拌した後、室温まで冷却した。得られた反応液に 5 リットルの水を加えペースト状物質を析出させた。析出物を濾過した後 1000 ml の酢酸エチルに溶解し、1000 ml の水で 3 回洗浄し、溶媒を減圧留去して白色結晶を得た。この白色結晶は、前記化学式(11)及び(12)に示す構造の化合物の混合物であると考えられる。

【0065】攪拌機、温度計、ガス導入管、滴下ロートを備えた反応器に、前記反応により得られた白色結晶 53.5 g、トリエチルアミン 45.5. 4 g 及びクロロホルム 1000 ml を仕込んだ。次いで、氷冷下でアクリル酸クロリド 47.9. 6 g (4. 5 mol) をクロロホルム 45 *



【0068】(J-1分析結果)

¹H-NMR (δ (ppm) CDCl₃ / TMS): 6.43 (dd, 1H); 6.42 (d, 2H); 6.12 (dd, 1H); 6.11 (dd, 1H); 6.10 (dd, 1H); 5.89 (dd, 2H); 5.88 (dd, 1H); 5.57~5.64 (m, 1H); 4.46, 4.41 (ABq, 2H); 4.41, 4.39 (ABq, 2H); 4.27, 4.23 (dABq, 2H); 2.68~2.31 (m, 2H); 1.30 (s, 3H)



【0070】(J-2分析結果)

¹H-NMR (δ (ppm) CDCl₃ / TMS): 6.44 (dd, 1H); 6.42 (d, 2H); 6.12 (dd, 1H); 6.11 (dd, 1H); 6.11 (dd, 1H); 5.89 (dd, 1H); 5.88 (dd, 2H); 5.38~5.34 (m, 1H); 4.43, 4.36 (ABq, 2H); 4.41, 4.39 (ABq, 2H); 4.29, 4.13 (dABq, 2H); 2.68~2.31 (m, 2H); 1.30 (s, 3H)

¹⁹F-NMR (δ (ppm) CDCl₃ / CFCI₃): -123.10; -120.47; -119.71; -118.91; -118.60; -109.76; -77.78

Exact MS: 測定値: 772.0962, 理論値: C₂₅H₂₁F

¹⁷O₈: 772.0965

実施例2-2

3-ペルフルオロオクチル-1, 2-エポキシプロパン★

$$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2 \underset{\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2}{\overset{\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2}{\text{C}}} (\text{CF}_2)_6\text{F} \quad \dots \quad (26)$$

【0072】(K-1分析結果)

¹H-NMR (δ (ppm) CDCl₃ / TMS): 6.44 (dd, 1H); 6.43 (d, 1H); 6.42 (dd, 1H); 6.12 (dd, 1H); 6.11 (dd, 1H); 6.10 (dd, 1H); 5.89 (dd, 2H); 5.88 (dd, 1H); 5.57~5.64 (m, 1H); 4.47, 4.41 (ABq, 2H); 4.41, 4.39 (ABq, 2H); 4.28, 4.23 (dABq, 2H); 2.68~2.31 (m, 2H); 1.30 (s, 3H)

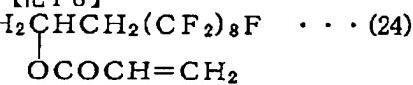
* 0 ml に溶解して、滴下ロートから反応液の温度が 5 °C を超えないよう滴下した。滴下終了後氷冷のまま 2 時間攪拌した。クロロホルムを減圧留去し、得られた黄色結晶を更に酢酸エチル / n-ヘキサン混合溶媒(体積比 1 : 4)を展開溶媒としてカラムクロマトグラフィにより精製し、溶媒を減圧留去することで、白色結晶の目的生成物 J 23.2 g (収率 30 %)を得た。

【0066】得られた生成物 J の一部を、実施例 1-1 と同様に高速液体クロマトグラフィを用いて分離した。

10 分離の結果、得られた目的生成物 J-1 及び J-2 は、夫々下記化学式(24)及び(25)で示される構造であった。以下に得られた化合物の ¹H-NMR, ¹⁹F-NMR, Exact MS の結果を示す。

【0067】

【化18】



※ ¹⁹F-NMR (δ (ppm) CDCl₃ / CFCI₃): -123.10; -120.4

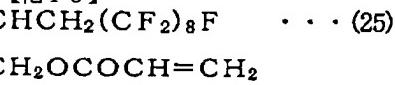
20 7; -119.72; -118.91; -118.60; -109.76; -77.79

Exact MS: 測定値: 772.0969, 理論値: C₂₅H₂₁F

¹⁷O₈: 772.0965

【0069】

【化19】

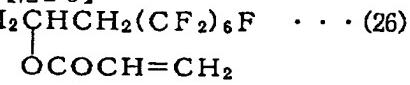


★の代わりに、3-ペルフルオロヘキシル-1, 2-エポキシプロパン 37.6. 1 g (1. 0 mol) を用いた以外は

30 実施例 2-1 と同様に、前記化学式(17)及び(18)に示す構造の化合物を経て白色結晶の目的生成物 K 21.5 g (収率 32 %)を得た。得られた生成物 K の一部を、実施例 1-1 と同様に高速液体クロマトグラフィを用いて分離した。得られた目的生成物 K-1 及び K-2 は、夫々下記化学式(26)及び(28)に示す構造を有する化合物であった。以下に得られた化合物の ¹H-NMR, ¹⁹F-NMR, Exact MS の結果を示す。

【0071】

【化20】



¹⁹F-NMR (δ (ppm) CDCl₃ / CFCI₃): -123.09; -120.3

9; -119.89; -118.89; -109.39; -77.90

Exact MS: 測定値: 672.1023, 理論値: C₂₅H₂₁F

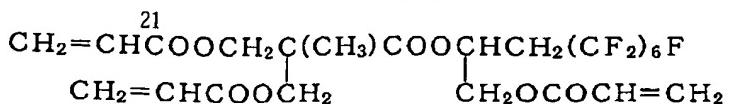
¹⁷O₈: 672.1029

【0073】

【化21】

(12)

特開平10-182558



• • • (27)

【0074】(K-2分析結果)

¹H-NMR (δ (ppm) CDCl₃/TMS): 6.43(dd, 1H); 6.42(d d, 2H); 6.12(dd, 1H); 6.11(dd, 1H); 6.11(dd, 1H); 5.88(dd, 1H); 5.87(dd, 2H); 5.37~5.34(m, 1H); 4.43, 4.36(ABq, 2 H); 4.41, 4.39(ABq, 2H); 3.88, 4.75(dABq, 2H); 2.48~2.21 (m, 2H); 1.33(s, 3H)

¹⁹F-NMR (δ (ppm) CDCl₃/CFCl₃): -123.08
9; -119.88; -118.89; -109.39; -77.90
Exact MS: 測定値: 672.1018, 理論値: C₂₃H₂₁

¹³ O₈ : 672.1029

実施例 2-3

実施例1-3と同様にして生成物Iを得た。攪拌機、溫度計、ガス導入管及び滴下ロートを備えた反応器に、生成物I 574g、トリエチルアミン151.8g及びクロロホルム1000mlを仕込んだ。次いで、氷冷下でアクリル酸クロリド159.8g(1.5mol)をクロロホルム150mlに溶解して、滴下ロートから反応液の溫度が5℃を超えないよう滴下した。滴下終了後氷冷のまま2時間攪拌した。クロロホルムを減圧留去し、得られた黄色結晶を更に酢酸エチル/n-ヘキサン混合溶媒(体積比1:4)を展開溶媒としてカラムクロマトグラフィにより精製し、溶媒を減圧留去することで、白色結晶の目的生成物L 208g(収率27%)を得た。

【0075】得られた生成物Lの一部を、実施例1-1と同様に高速液体クロマトグラフィを用いて分離した。

得られた目的生成物 L-1 及び L-2 は、前記化学式(24)及び(25)で示される構造であった。以下に得られた化合物の¹H-NMR、¹⁹F-NMR 及び Exact MS の結果を示す。

【0076】(L-1分析結果)

¹H-NMR (δ (ppm) CDCl₃/TMS): 6.43(dd, 1H); 6.42(d d, 2H); 6.12(dd, 1H); 6.11(dd, 1H); 6.10(dd, 1H); 5.89(dd, 2H); 5.88(dd, 1H); 5.57~5.64(m, 1H); 4.46, 4.41(ABq, 2 H); 4.41, 4.39(ABq, 2H); 4.27, 4.23(dABq, 2H); 2.68~2.31 (m, 2H); 1.30(s, 3H)

¹⁹F-NMR (δ (ppm) $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$) : -123.10; -120.47; -119.72; -118.91; -118.60; -109.76; -77.79
Exact MS : 测定値 : 772.0969, 理論値 : C₂₅H₂₁F

$^{17}_\Lambda$ O₈ : 772.0965

(L=2 分析結果)

1 H NMR (86)

¹H-NMR (δ (ppm)

d, 2H); 6.12(dd, 1H); 6.11(dd, 1H); 6.11(dd, 1H); 5.89(dd, 1H); 5.88(dd, 2H); 5.38~5.34(m, 1H); 4.43, 4.36(ABq, 2H); 4.41, 4.39(ABq, 2H); 4.29, 4.13(dABq, 2H); 2.68~2.31(m, 2H); 1.30(s, 3H)

¹⁹F-NMR (δ (ppm) CDCl₃/CFCl₃): -123.10; -120.47; -119.71; -118.91; -118.60; -109.76; -77.78

Exact MS : 測定値 : 772.0962, 理論値 : C₂₅H₂₁F

17 O₈:772.0965